PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 3 — 1. Februar 1928 — Redaktionsschluß für Nr. 4 am 5. Februar 1928. — 29. Jahrgang

INHALT:

K. Lichtenecker, Otto Wiener. Ein Gedenkblatt zur ersten Wiederkehr seines Todestages. S. 73.

Originalmitteilungen:

H. Müller, Die Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen. S. 78.

S. Rösch, Die Kennzeichnung der Farben. S. 83.

L. Schames, Gegenseitige Anziehung und Abstoßung der Gasmoleküle und die daraus folgende Theorie der inneren Reibung. S. 91.

H. J. Seemann, Nachtrag zu meiner Notiz „Zur elektrischen Leitfähigkeit des Siliziums". S. 94.

Besprechungen:

K. Müller, Studien an Mondphotographien. S. 95.

H. Boykow, E. Everling, H. Koppe, Arbeiten zur Luftnavigierung. S. 95.

H. Boegehold, Geometrische Optik. S. 95.

J. Drecker, Zeitmessung und Sterndeutung in geschichtlicher Darstellung. S. 96.

Berichtigungen. S. 96.

Tagesereignisse. S. 96.

Personalien. S. 96.

Otto Wiener.

Ein Gedenkblatt zur ersten Wiederkehr seines Todestages.

Von Karl Lichtenecker.

„Auch von ihm soll man einst sagen,
Wenn sein Leben sich geendigt
Und man ihn hinausgetragen:
Das Gemeine hat ihn nicht gebändigt".

Am 18. Januar jährte sich der Tag, an dem der Leipziger Professor für Experimentalphysik, Geh. Hofrat Otto Wiener aus dem Leben schied. Bald nach seinem Tode erschien ein kurzer, aber trefflicher Nachruf aus der Feder seines Schülers, Assistenten und späteren Mitarbeiters W. Moebius und eine besonders eingehende, eindrucksvolle Gedenkrede in den Berichten der sächsischen Akademie, gesprochen von L. Weickmann in der Sitzung vom 1. Juli 1927.

Was dort über Familie und Jugendzeit Wieners, über seine vielfältigen und weitausgebreiteten Interessen, über seine Teilnahme an physikalisch-technischen Problemen und Bestrebungen berichtet wird, soll und kann hier nicht noch einmal wiedergegeben werden. Nur ein kurzer Rückblick auf die Gesamterscheinung Wieners als Forscher und als Mensch will dieses Gedenkblatt sein.

Dem deutschen Südwesten gehörte Wiener nach Abstammung und nach Geburt an. Dort verbrachte er auch seine Kinder- und Knabenjahre, sowie den größten Teil seiner Studentenzeit. Geboren am 15. Juni 1862 zu Karlsruhe, als Sohn des Professors für darstellende Geometrie Christian Wiener, studierte er dort, in

Berlin und in Straßburg. Die südwestdeutsche Heimat verrät sein stets heiteres, sprühendes und doch gemütvoll ruhiges Wesen, seine offene, teilnehmende, grundgütige Art bis in sein Alter.

Wieners Aufstieg als Forscher war ebenso rasch und glänzend wie der in der akademischen Laufbahn: 1887 promovierte Wiener bei Kundt in Straßburg mit einer Arbeit „Über die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion und Methode zur Dickenbestimmung dünner Blättchen". Nach drei weiteren kleineren Arbeiten folgt schon 1889 seine berühmte Untersuchung über „Stehende Lichtwellen und die Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes", vorgetragen auf der Naturforscherversammlung zu Heidelberg. Diese Arbeit bringt ihm die Niederlassung an seiner Studienuniversität Straßburg und bereits nach einsemestriger Tätigkeit als Privatdozent einen Lehrauftrag nach Aachen, der 1894 in eine a. o. Professur verwandelt wurde. In Aachen entsteht außer der wiederholt genannten und angewendeten Arbeit über die „Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwertung derselben zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung" die hochbedeutsame und weithin bekannt gewordene Arbeit über „Farbenphotographie durch Körperfarben und mechanische Farbenanpassung in der Natur". Das Jahr 1895 vollendet den Aufstieg auf der akademischen Stufenleiter durch den Ruf als Ordinarius nach Gießen.

Nun folgt für Wiener eine Zeit der Amtspflichten und der organisatorischen Arbeit bei dem Auf- und Ausbau zweier großer physikalischer Institute. Kaum ist das Gießener Institut, mit dessem Neubau seine dortige Tätigkeit beginnt, fertig, folgt Wiener am 1. April 1899 dem ehrenvollen Ruf nach Leipzig als Nachfolger G. Wiedemanns, um nochmals ein physikalisches Institut, diesmal eines der größten an Deutschlands hohen Schulen, neu zu erbauen und einen modernen Großbetrieb an Vorlesungen, Praktikum und Doktorandenarbeiten zu organisieren, eine Tätigkeit, die allein an die Grenze der Leistungsfähigkeit eines Menschen heranreicht, insbesondere wenn alle diese Aufgaben mit der sich selbst nie genügenden Pflichttreue eines Wiener durchgeführt werden. Das Leipziger Amt hat dann Wiener bis zu seinem Tode bekleidet; bewundert und bejubelt von zahlreichen Studentengenerationen ob seiner glänzenden Vorlesungsversuche und seiner verständnisvollen Liebe zur Hochschuljugend, hochgeachtet und verehrt von seinen Schülern und Mitarbeitern, denen er stets Treue um Treue zu halten bestrebt war.

Wieners wissenschaftliche Leistungen gehören zwar fast sämtlich der Optik an, wenn dieser Begriff in seinem weitesten durch Maxwell und Hertz begründeten Umfang genommen wird, lassen sich aber trotz ihres inneren Zusammenhanges in drei sachlich und zeitlich geschiedene Gebiete teilen.

Das erste Gebiet betrifft das Verhalten des Lichtes bei Zurückwerfung an metallischen Oberflächen. Von Kundt war Wiener als Doktorarbeit die Aufgabe gestellt worden, die Absorption in dünnen Metallplättchen zu messen. Der Lösung dieser Aufgabe mußte eine genaue Dickenmessung der untersuchten Metallschichten vorangehen, die nur auf optischem Wege möglich war. Eine solche optische Dickenmessung setzte ihrerseits wieder die damals noch nicht vorhandene Kenntnis der Phasenänderung bei Zurückwerfung des Lichtes an metallischen Oberflächen voraus. Diese Phasenänderung und ihre Abhängigkeit von Nebenumständen zu ermitteln, gelang Wiener in seiner Doktorarbeit durch eine Interferenzmethode. Nur die Phasenänderung des Lichtes bei senkrechtem Auffallen auf die zurückwerfende Schicht blieb noch ungeklärt. Nun wollte Wiener diesen Sonderfall getrennt nochmals untersuchen und die dabei auftretenden Interferenzstreifen auf einer lichtempfindlichen Platte festhalten.

Bei dieser Anordnung traten durch Zusammenwirken der einfallenden und der zurückgeworfenen Strahlung die stehenden Lichtwellen auf, wie sie von Kundt für den Schall und von Hertz für seine „Strahlen der elektrischen Kraft" nachgewiesen worden waren. In zweijähriger Arbeit wurde die Auf-

gabe gelöst, die Entstehung der stehenden Lichtwellen einwandfrei als solche nachzuweisen und jeden möglichen Einwand gegen diese Deutung durch ebenso einfache als geistvolle Prüfversuche zu entkräften. Die Entdeckung der stehenden Lichtwellen in Verbindung mit den erwähnten Hertzschen Versuchen war im damaligen Zeitpunkte an sich eine die höchste Aufmerksamkeit und Befriedigung der Fachwelt auslösende Tat. Wieners Versuche wiesen aber auch nach — und dies war von nicht geringerer grundlegender Bedeutung —, daß es die elektrische und nicht die magnetische Abweichung vom Gleichgewichtszustande ist, welche die chemische Veränderung der lichtempfindlichen Platte hervorruft. Zwei Jahre nach Erscheinen der Wienerschen Arbeit konnten Drude und Nernst diesen Befund dahin ergänzend bestätigen, daß auch die Fluoreszenzwirkung des zugestrahlten Lichtes in den Bäuchen der elektrischen und nicht in den Bäuchen der magnetischen Veränderung auftritt.

Der endgültige Nachweis und die beherrschende Behandlung der stehenden Lichtwellen durch Wiener gab einen mächtigen Anstoß für die Bearbeitung der Farbenphotographie. Schon ein Jahr später veröffentlichte Lippmann (1891), durch Wieners Arbeit angeregt, sein Interferenzverfahren, das ohne Zweifel die farbenprächtigsten Bilder und die physikalisch treueste Farbenwiedergabe liefert, die wir bis heute kennen. Wieners Arbeit in den nächsten Jahren konnte das ganze Gebiet der damals bekannten farbenphotographischen Verfahren aufhellen. Er fand das Kriterium des schrägen Lichtdurchganges durch die farbenphotographische Schicht zur Trennung der Verfahren, die auf Interferenz beruhen von jenen, die auf Körperfarben beruhen und gab mit seinem auf die gefärbte Schicht aufgesetzten Flintglasprisma ein einfaches Mittel zur praktischen Anwendung dieses Kriteriums an. Beim Lippmannschen Verfahren, ebenso wie bei den früheren, von Becquerel ausgeführten und von ihm als Farben dünner Blättchen gedeuteten Versuchen an Chlorsilber auf blanker Silberplatte waren, wie Wiener nun zweifelsfrei feststellen konnte, die Farben durch stehende Lichtwellen verursacht, also Scheinfarben. Bezüglich dieser Verfahren hatte sich somit die alte Zenkersche Vermutung als richtig erwiesen. Bei den ältesten Versuchen natürlicher Farbenwiedergabe dagegen, die von Seebeck ausgeführt und schon von Goethe herangezogen worden waren und die dann Poitevin durch Anwendung von Oxydationsmitteln zum Ausbleichen der lichtempfindlichen Schicht vervollkommnet hatte, handelt es sich, wie Wiener nun feststellen konnte, nicht um Scheinfarben, sondern um echte, also Körperfarben.

Für die Entstehung dieser Körperfarben fand Wiener eine verblüffend einfache und einleuchtende Erklärung. Darnach besteht das angelaufene Chlorsilber aus einem Gemisch verschiedenfarbiger komplexer Verbindungen, die unter dem Einflusse von Energieaufnahme durch Strahlung leicht der chemischen Umsetzung unterliegen. Im einfarbigen Lichte müssen dann jene Teilchen von solchen Umsetzungen am besten geschützt sein und somit erhalten bleiben, welche selbst die Farbe des zugestrahlten Lichtes haben, dieses demnach nicht merklich absorbieren. Die von Wiener aufgewiesene Möglichkeit, durch Ausbleichen von neutralgrauen Farbstoffgemischen farbige Bilder zu erzeugen, wurde den Anregungen Wieners folgend 1895 von Vallot durchgeführt; darauf beruht auch das 1911 von Smith herausgebrachte „Utocolorpapier". Weiteste Kreise horchten auf, als Wiener auf die Anwendbarkeit seiner Gedanken zur Erklärung der mechanischen Farbenanpassung in der Natur hinwies und dies durch zahlreiche Beispiele belegte. Welche Bedeutung diesen Erfolgen Wieners von den Zeitgenossen allgemein zuerkannt wurde, geht außer aus den Übersetzungen und Zitaten der Wienerschen Arbeiten in fremdsprachigen Zeitschriften auch daraus hervor, daß er bei der Naturforscherversammlung zu Köln 1908 ausersehen wurde, den Hauptvortrag in der Gesamtsitzung beider Hauptgruppen „Über Farbenphotographie und ver-

wandte naturwissenschaftliche Fragen" zu halten.

So hat Wiener die beiden schweren Schwingflügel des Tores zur Farbenphotographie aufgetan: Die Farbenwiedergabe auf physikalischem und auf chemischem Wege war aufgeklärt. Es liegt eine leise Tragik für Wieners Wirken darin, daß der Stollen hinter diesem weitgeöffneten Tore sich durch Geröll verschüttet erwies; daß es dem Menschen vergönnt war, den Traum des Fliegens, des Fernhörens wohl sogar des Fernsehens früher zu verwirklichen, als den Traum des farbigen Lichtbildes, dessen Erfüllung schon Goethe fast greifbar in Händen zu halten schien. Wäre das farbentreue Lichtbild in der Vollendung unserer Schwarz-Weiß-Photographie in rascher Aufeinanderfolge auf Wieners bahnbrechende Arbeiten gelungen, so ist kein Zweifel, daß der Weltruhm eines Pioniers gleich einem Lilienthal ihm zugefallen wäre. Das Land der Verheißung, zu dem er geführt hatte, blieb verschlossen; aber das Geschlecht, dem schließlich auch diese Errungenschaft reift, wird Wieners Namen noch einmal in höchsten Ehren nennen.

Ähnlich ging es Wiener bei den beiden anderen Arbeitsgebieten, bei der Theorie des Mischkörpers und der Theorie des Strömungsäthers.

Die umfassende Bedeutung des Mischkörperproblems hat er als erster erkannt und ins Licht gestellt. Es handelt sich dabei darum, aus den Eigenschaften der Bestandteile die Eigenschaften des Mischkörpers vorauszubestimmen, wenn die Raumanteile, die Gestalt und die Lagerung der den Mischkörper aufbauenden Bestandteile gegeben sind, unter der Einschränkung, daß auf diese Eigenschaften die Gesetze der stationären Strömung anwendbar sind. In dieser allgemeinen Form gelang die vollständige Lösung des Problems nicht. Es konnten jedoch die folgenden beiden fundamentalen Sätze in voller Strenge und Allgemeinheit hergeleitet werden: 1. „Die Mittelwerte von Kraft, Polarisation und Energie in dem einheitlichen Körper, der den Mischkörper in seiner Wirkung auf das äußere Feld ersetzt, sind die gleichen wie bei dem Mischkörper selbst." 2. „Werden die Werte der Eigenschaftskonstante der Bestandteile eines Mischkörpers sämtlich auf den m-fachen Betrag gebracht, so wird auch die Eigenschaftskonstante des Mischkörpers m-mal so groß." Der zweiten Forderung entspricht bekanntlich die Formel von Lorenz-Lorentz im allgemeinen nicht, sondern nur im Grenzfall „unendlich loser Packung", während die von Wiener angegebene, einen unbestimmten Formkoeffizienten enthaltende Formel ihr entspricht, ebenso wie die später für den Sonderfall der vollkommen ungeordneten Zusammenlagerung gefundene logarithmische Mischungsregel.

Auf einem Teilgebiet des allgemeinen Mischkörperproblems jedoch, von dem Wiener einst ausgegangen war, nämlich für Mischkörper mit Schichten- und Faserstruktur, war ihm schließlich ein voller, unbestrittener Erfolg beschieden. Nicht nur die zahlreichen Untersuchungen seiner Schüler, sondern auch die experimentellen Arbeiten Ambronns und dessen Mitarbeiter über Doppelbrechung organischer und anorganischer Strukturkörper auf Grundlage der von Wiener geschaffenen Theorie brachten ihr vollständige Bestätigung. Eine ausführliche Behandlung dieser Dinge darf wohl gerade in dieser Zeitschrift im Hinblick auf den von mir im Jahre 1926 erstatteten zusammenfassenden Bericht unterbleiben.

Hier wie auch sonst war Wiener von höchstem Gerechtigkeitssinn gegen die Leistungen und den geistigen Besitz anderer, der Lebenden und der Toten. Als der Schreiber dieses Gedenkwortes auf Wunsch des Verschiedenen die erwähnte zusammenfassende Darstellung über die Dielektrizitätskonstante von Mischkörpern abgefaßt hatte und sie ihm vor Drucklegung zeigte, da bestanden Wieners Abänderungsvorschläge immer wieder in der Hervorhebung fremder Leistungen zu ungunsten seiner eigenen auch dort, wo es keinem Zweifel unterliegen konnte, daß die von Wiener nachträglich herausgefundenen gelegentlichen Äußerungen anderer Forscher der Allgemeinheit unbekannt geblieben waren und daß der

wissenschaftliche Erfolg ganz und allein seiner Arbeit zu danken war.

Eine Feststellung ähnlicher Art im Geiste Wieners sei hier gestattet. Als ich meine später in dieser Zeitschrift veröffentlichte Arbeit über den „Leitungswiderstand künstlicher und natürlicher Aggregate" 1923 an Wiener sandte, war dieser nach Studium der Arbeit, trotzdem die Behandlung des Gegenstandes gänzlich von seiner eigenen abwich, sofort bereit, die Abhandlung der sächsischen Akademie vorzutragen. Darüber hinaus aber gab er selbst die Anregung, diese Gedanken auf das von ihm und seinen Schülern so ausführlich bearbeitete Gebiet der Dielektrika und der spezifischen Refraktion von Mischkörpern auszudehnen. Wiener gebührt also das Verdienst der Miturheberschaft, soweit diese Bemühungen inzwischen Erfolge aufzuweisen hatten.

Das Lieblings- und Sorgenkind von Wieners theoretischer Forschung blieb bis zuletzt seine Untersuchung, die unter dem Namen „Grundgesetz der Natur" bekanntgeworden ist. Von allen seinen wissenschaftlichen Unternehmungen hielt Wiener diese für die wichtigste, auf keine wendete er mehr Zeit, Mühe und geistige Arbeit an. „Nach dieser Theorie wäre der Weltäther eine ideale reibungslose und unzusammendrückbare Flüssigkeit, wo jedes Teilchen eine ewig unveränderliche Geschwindigkeit hätte, so daß es bei der Bewegung nur die Richtung verändern könnte. Die Protonen und Elektronen wären geschlossene Ringe, bestehend aus den Wienerschen Rechts- und Links-Schraubenwirbeln, welche in dieser Flüssigkeit entstehen und sehr lange Zeit dauern würden. Dabei hat O. Wiener gezeigt, daß eine solche Vorstellung der Materie notwendig bei ihrer Bewegung zur Lorentz-Kontraktion führt. Wiener hat auch mathematisch gezeigt, daß eine solche Flüssigkeit quasielastische Schwingungen auszuführen imstande ist, womit natürlich die Existenz der ‚elektromagnetischen' Wellen erklärt wäre. Es bleibt abzuwarten, wie sich diese großangelegte Theorie weiter ausarbeiten läßt"[1]).

1) St. Mohorovicic in Winkelmanns Handb. III. Auflage, Physik. Optik, II. Band, 1928, S. 971.

Keine Zeit konnte weniger günstig sein für die Veröffentlichung einer solchen Arbeit, als die, in welcher sie erfolgte. Nicht Mangel an Teilnahme seiner Zeitgenossen, die er im Grunde gar nicht erwartete, wohl aber geflissentliche Herabsetzung seiner Arbeit von Mund zu Mund durch Unberufene kränkte oft bitter den heiß und ehrlich Ringenden in seinen letzten Lebensjahren. Und doch war er gerade in der letzten Zeit voll Schaffensfreude über das fortschreitende Gelingen seiner großen Konstruktion. Mehrere Tausend Seiten Handschrift ruhen in der Leipziger Universitätsbücherei unter Wieners von ihm selbst mustergültig geordnetem Nachlaß und harren des verständisvollen Studiums und der Veröffentlichung der noch nicht bekanntgewordenen Ergebnisse. „Wer vermag zu sagen, ob nicht eines Tages diese Wienerschen Gedanken wie eine neue Offenbarung zu neuem Leben erwachen werden", sagt treffend L. Weickmann in seinem Nachruf auf Wiener vor der sächsischen Akademie. Wenn diese Zeilen dazu beitragen könnten, einen gleichgestimmten Geist zur Sichtung und Bergung dieses Teils von Wieners Nachlaß anzuregen, so wäre ihre schönste Aufgabe erfüllt.

Es ist schon gesagt worden, daß der Grundzug in Wieners Wesen die Güte war. Strenge kannte er nur aus Pflichtgefühl; dann aber konnte sie auch so groß werden wie dieses. Jedenfalls ist ihm sein Pflichtgefühl seit seiner Bestellung zu einem öffentlichen Amte stets über die Pflege des eigenen Ruhmes gegangen, der ihm überhaupt nicht allzuviel galt, so sehr er sich auch von Herzen freuen konnte, wenn ihm etwas gelungen war. Wie heilig ihm die Leistungen anderer waren, ist schon hervorgehoben worden. Voll neidloser Freude kargte er dann auch nicht mit lebhafter öffentlicher Anerkennung; es war aber nie ein Lob auf Gegenseitigkeit. Überhaupt ließ er gern die Meinung des andern gelten; niemand verstand besser wie er die schwere Kunst des Zuhörens mit leuchtenden Augen. Selbst voll wahrster Bescheidenheit, konnte er von olympischer Höhe das Unechte, Viel-

geschäftige innerlich wertloser Menschen an sich abgleiten lassen. Seinem Widerwillen gegen alles Aufgeschminkte und Nebelhafte und seiner reinen Vaterlandsliebe entsprang die lebhafte Abneigung gegen überflüssige Fremdworte. Bei Tagungen und Versammlungen wurde er nicht müde, für einen reinlichen deutschen Vortrag in Wort und Schrift auch bei fachwissenschaftlicher Darstellung zu werben und ging selbst darin mit bestem Beispiele voran. Sein Nationalgefühl umfaßte schon vor dem Kriege alles, was deutschen Geistes und deutscher Prägung war, mit gleicher Liebe ohne Rücksicht auf staatliche, dynastische oder soziale Schranken. Selbstlos und selbstverständlich hatte er sich bei Kriegsbeginn zur Verfügung gestellt; auf dem Balkan wurde er das Opfer einer schweren Kriegskrankheit, die schon damals seinem Leben fast ein Ziel gesetzt hätte. In den letzten Jahren konnte er wohl wieder fröhlich sein und lachen, ganz der Alte ist er aber nach den schweren körperlichen und seelischen Erschütterungen durch den Krieg und das Kriegsende nicht mehr geworden.

Erst geistvoller Bahnbrecher, dann treuer Diener am Werke der Wissenschaft, ein ebenso vorzüglicher wie hingebungsvoller Hochschullehrer, ein vergeistigter, edler Mensch, ein wackerer deutscher Mann, so lebt und wirkt Otto Wiener fort bei denen, die ihn kannten. Und die ihn kannten, haben ihn lieb gehabt.

Das diesem Artikel beigefügte Bild ist die Wiedergabe einer Bronzeplakette, die auf Veranlassung von Schülern und Freunden des Verstorbenen durch Prof. Pfeifer, Leipzig, geschaffen und kürzlich im großen Hörsaal des Leipziger physikalischen Instituts angebracht wurde.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen.

Von Hans Müller.

Das zuerst von Güntelberg[1]) und später von mir[2]) unabhängig entdeckte Verfahren zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten f besagt, daß $kT \log f$ eines Ions in einem Elektrolyten mit den Konzentrationen c_i gleich ist dem Arbeitsbetrag, der nötig ist, um dieses eine Ion in dem betrachteten Elektrolyten, in dem alle andern Ionen ihre volle Ladung tragen, aufzuladen, vermindert um die Arbeit, die die Ladung dieses Ions in reinem Wasser erfordert. In meiner ersten Mitteilung (auf die ich hier durch loc. cit. verweise) hat mich diese Betrachtung auf die Formel geführt (loc. cit. (15))

$$\log f = z_i \int_0^1 \varphi(\lambda)\, d\lambda - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2aDKT}. \qquad (1)$$

Darin ist z_i die Wertigkeit des Ions, dessen Aktivitätskoeffizient gesucht wird, und $\varphi(\lambda) = \frac{\varepsilon}{kT}\psi(\lambda)$, wo $\psi(\lambda)$ das Potential dieses Ions ist, wenn es während des oben beschriebenen Ladungsprozesses den Teil λ seiner vollen Ladung trägt. Dabei wurde angenommen, daß bei der Integration die charakteristische Größe

$$x = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 \nu}{DkT}} \Big/ \sqrt{\sum_i c_i z_i^2}$$

als konstant betrachtet werden darf.

Herr Gronwall[1]) macht mich darauf aufmerksam, daß das Güntelbergsche Verfahren nicht mehr richtig ist, wenn man für das Potential eine bessere Annäherung als die Debyesche berücksichtigt. Die in meiner ersten Arbeit gegebenen Aktivitätskoeffizienten sind daher ungenau. Die Untersuchungen von Gronwall, La Mer und Sandved[2]) haben mir aber eine Möglichkeit gezeigt, nach meiner graphischen Methode die Aktivitätskoeffizienten zu bestimmen unter Zugrundelegung der Debyeschen Definition derselben.

Wir wollen uns im folgenden auf den Fall eines z—z-wertigen Elektrolyten beschränken, für den wir die Aktivitätskoeffizienten beider

1) Siehe N. Bjerrum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **119**, 145, 1926.
2) Hans Müller, diese Zeitschrift **28**, 324, 1927.

1) Siehe N. Bjerrum, Zeitschr. f. physikal. Chemie **119**, 145, 1926.
2) T. H. Gronwall, Viktor K. La Mer und Karl Sandved, diese Zeitschrift (im Druck). Ich bin diesen Herren sehr verpflichtet für die Überlassung des Manuskriptes. Die folgenden Betrachtungen schließen sich eng an diese Arbeit an. Siehe auch La Mer, Transact. Am. Electrochemial Society **51**, 631, 1927.

Ionensorten als gleich annehmen können. Man kann dann nach Gronwall zeigen, daß das Potential φ eines Ions vom Radius a, das den Bruchteil λ seiner vollen Ladung E trägt, als Funktion der zwei unabhängigen Variabeln $\frac{\lambda E z \varepsilon}{a D k T}$ und xa dargestellt werden kann. Zu diesem Zwecke bringt man die Differentialgleichung

$$\Delta_r \varphi = \frac{x^2}{z} \sinh z\varphi$$

durch Einführen der Variabeln

$$\Phi = z\varphi \qquad y = xr$$

auf die Form

$$\Delta_y \Phi = \sinh \Phi$$

in der die Größen z, x nicht mehr explizite auftreten. Das Potential $\Phi(\lambda, z, a)$ hängt somit nur noch von den Werten der zweiten Randbedingung ab, welche in diesen Variabeln lautet

$$\text{Für } y = a\,x \qquad \Phi' = -\frac{z\varepsilon\lambda E}{x a^2 D k T}.$$

Man kann somit die Lösung formell schreiben

$$\varphi(\lambda, a, z) = \frac{1}{z} f\left(\frac{z\varepsilon\lambda E}{xa \cdot a D k T}, xa\right)$$

oder auch

$$\varphi(\lambda, a, z) = \frac{1}{z} f\left(\frac{\lambda E z \varepsilon}{a D k T}, xa\right).$$

Wir wollen nun annehmen, daß die Funktion f in eine konvergente Potenzreihe von $\frac{\lambda E z \varepsilon}{a D k T}$ entwickelbar ist. Den Beweis, daß dies möglich ist, wird in der Arbeit von Gronwall, La Mer und Sandved erbracht. Wir setzen daher

$$\varphi(z, a, \lambda) = \frac{1}{z} \sum_m \left(\frac{\lambda E z \varepsilon}{a D k T}\right)^m p_m(xa).$$

Da überdies für z — z-wertige Elektrolyte φ eine ungerade Funktion von λ sein muß, nimmt m nur ungerade Werte an, so daß

$$\varphi(\lambda, a, z) = \frac{1}{z} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\lambda E z \varepsilon}{a D k T}\right)^{2m+1} p_{2m+1}(xa). \quad (2)$$

Das erste Glied dieser Summe mit $m = 0$, das den linearen Anstieg des Potentials mit der Ladung ergibt, ist natürlich das in der Debyeschen Theorie berücksichtigte Glied (loc. cit. (16))

$$\varphi_1 = \frac{1}{z} \frac{\lambda E z \varepsilon}{a D k T} p_1(xa) = \frac{\lambda E \varepsilon}{a D k T} \frac{1}{1 + xa}$$

Die Summe aller übrigen Terme stellt für $\lambda = 1$ den in meiner Arbeit berechneten Korrekturterm zum Potential dar

$$-\Delta\varphi = \frac{1}{z} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{E z \varepsilon}{a D k T}\right)^{2m+1} p_{2m+1}(xa). \quad (3)$$

Wäre die Güntelbergsche Methode anwendbar, so würde sich daraus nach (1) ergeben

$$\log f = \frac{E}{z\varepsilon} \sum_0^{\infty} \left(\frac{E z \varepsilon}{a D k T}\right)^{2m+1} \frac{1}{2(m+1)} p_{2m+1}(xa) - \frac{E^2}{2 a D k T} \quad (4)$$

In der zweiten Debyeschen Methode zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten betrachtet man das Potential eines Ions in einem Elektrolyten, in dem gleichzeitig alle andern Ionen den Bruchteil λ ihrer vollen Ladung tragen. Um dieses zu erhalten, hat man daher in Formel (2) z durch λz und x durch λx zu ersetzen

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{\lambda z} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\lambda^2 E z \varepsilon}{a D k T}\right)^{2m+1} p_{2m+1}(\lambda x a).$$

Darin sind die p_{2m+1} die gleichen Funktionen wie oben, nur mit einem andern Argumente. Um daraus den Aktivitätskoeffizienten zu berechnen, sucht man zuerst das sog. Aktivitätspotential

$$\log h = \frac{E}{\varepsilon} \int_0^1 \bar{\varphi}(\lambda)\, d\lambda - \frac{E^2}{2 a D k T} = \frac{E}{\varepsilon z} \sum_0^{\infty} \left(\frac{z\varepsilon E}{a D k T}\right)^{2m+1} \int_0^1 \lambda^{2m+1} p_{2m+1}(\lambda x a)\, d\lambda - \frac{E^2}{2 a D k T}$$

und erhält daraus nach Debye[1]) den Aktivitätskoeffizienten aus

$$\log f = \log h + \sum_j N_j \frac{\partial}{\partial N_i} \log h_j.$$

Da allgemein für einen z—z-wertigen Elektrolyten

$$\sum_j N_j \frac{\partial}{\partial N_i} = \frac{x}{2} \frac{\partial}{\partial x},$$

1) P. Debye, diese Zeitschrift **25**, 9, 1924.

wird der Aktivitätskoeffizient somit

$$\log f = \frac{E}{\varepsilon z}\sum_0^\infty \left(\frac{z\varepsilon E}{aDkT}\right)^{2m+1}\left[\int_0^1 \lambda^{4m+1}\, p_{2m+1}(\lambda x a)\, d\lambda + \frac{x}{2}\int_0^1 \lambda^{4m+1}\,\frac{\dot c}{\dot c x}\, p_{2m+1}(\lambda x a)\, d\lambda\right] - \frac{E^2}{2aDkT}.$$

Je nachdem man hierin das zweite oder das erste Integral partiell integriert, erhält man die folgenden zwei Ausdrücke für $\log f$

$$\log f = \frac{1}{2}\frac{E}{z\varepsilon}\sum_0^\infty \left(\frac{z\varepsilon E}{aDkT}\right)^{2m+1} p_{2m+1}(xa) - \frac{E^2}{2aDkT} - \frac{E}{z\varepsilon}\sum_0^\infty \left(\frac{z\varepsilon E}{aDkT}\right)^{2m+1} 2m\int_0^1 \lambda^{4m+1}\, p(\lambda x a)\, d\lambda, \tag{5}$$

$$\log f = \frac{E}{z\varepsilon}\sum_0^\infty \left(\frac{z\varepsilon E}{aDkT}\right)^{2m+1} \frac{1}{2(2m+1)}\, p_{2m+1}(xa) - \frac{E^2}{2aDkT} + \frac{E}{z\varepsilon}\sum \left(\frac{z\varepsilon E}{aDkT}\right)^{2m+1} x\,\frac{m}{2m+1}\int_0^1 \lambda^{2(2m+1)}\,\frac{\dot c}{\dot c(\lambda x)}\, p_{2m+1}(\lambda x a)\, d\lambda. \tag{6}$$

Wir haben also anstatt (4) eine dieser Formeln (5) oder (6) zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten zu benutzen. Formel (5) ist bis auf die Bezeichnung übereinstimmend mit dem von Gronwall, La Mer und Sandved gegebenen Ausdruck. Man sieht, wie diese Autoren zuerst bemerkt haben, daß (5) und (6) nur in dem Gliede mit $m = 0$ mit (4) übereinstimmen, d. h. das Güntelbergsche Verfahren ist nur richtig, wenn man sich auf die Debyesche Näherung beschränkt.

Bezeichnet man mit f_D den aus der Debyeschen Näherung berechneten Aktivitätskoeffizienten, so ist nach allen drei Formeln übereinstimmend

$$\log f_D = \frac{E^2}{2aDkT}\, p_1(xa) - \frac{E^2}{2aDkT}. \tag{7}$$

Berücksichtigt man noch (3), so hat man also zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten einwertiger Ionen die zwei Formeln

$$\log f = \log f_D - \frac{\Delta\varphi}{2} - 2\sum_1^\infty \left(\frac{\varepsilon^2}{aDkT}\right)^{2m+1} \cdot m \cdot \int_0^1 \lambda^{4m+1} p_{2m+1}(\lambda x a)\, d\lambda \tag{5'}$$

$$\log f = \log f_D + \sum_1^\infty \left(\frac{\varepsilon^2}{aDkT}\right)^{2m+1} \frac{1}{2(2m+1)}\, p_{2m+1}(xa) + x\sum_1^\infty \left(\frac{\varepsilon^2}{aDkT}\right)^{2m+1} \frac{m}{2m+1}\int_0^1 \lambda^{2(2m+1)}\,\frac{\dot c}{\dot c(\lambda x)}\, p_{2m+1}(\lambda x a)\, d\lambda. \tag{6'}$$

Um daraus numerisch Aktivitätskoeffizienten zu berechnen, sollte man die Funktionen p kennen. Mein graphisches Verfahren liefert zwar $\Delta\varphi$, nicht aber die einzelnen Funktionen p_{2m+1}. Nun hatten wir aber gefunden, daß mit guter Annäherung (loc. cit. (18))

$$\Delta\varphi(\lambda) = \lambda^3\,\Delta\varphi(1),$$

d. h. das Verfahren ist äquivalent einer zweiten Annäherung. Wir können also $\Delta\varphi$ angenähert identifizieren mit

$$-\Delta\varphi(x) = \left(\frac{\varepsilon^2}{aDkT}\right)^3 p_3(xa)$$

und die Aktivitätskoeffizienten werden daher in zweiter Näherung

$$\log f = \log f_D - \frac{\Delta\varphi(x)}{2} + 2\int_0^1 \lambda^5\,\Delta\varphi(\lambda x)\, d\lambda \tag{5''}$$

$$\log f = \log f_D - \frac{\Delta\varphi(x)}{6} - \frac{x}{3}\int_0^1 \lambda^6\,\Delta\varphi'(\lambda x)\, d\lambda. \tag{6''}$$

Überlegt man, welche Fehler bei dieser Näherung begangen werden, so findet man, daß die Berechnung nach (5'') einen zu großen, dagegen die Berechnung nach (6'') einen zu kleinen Wert für $\log f$ liefern wird. Man hat damit den richtigen Wert zwischen zwei Grenzen eingeschlossen, und da es sich zeigt, daß das Resultat nach (5'') wenig

von dem nach (6″) abweicht, läßt er sich mit bestimmter Genauigkeit angeben.

Für die numerische Berechnung der Integrale ist es praktisch, die zu einem fixierten Ionenradius a gehörende Funktion $\Delta\varphi$ nicht als Funktion von x, sondern der proportionalen Größe $\sqrt{c} = \frac{x}{\bar{x}\sqrt{2}}$ darzustellen. So erhält man schließlich die für die numerische Rechnung geeigneten Formeln

$$-\log f = -\log f_D + \frac{\Delta\varphi(\sqrt{c})}{2} - 2\int_0^1 \lambda^5 \Delta\varphi(\lambda\sqrt{c})\, d\lambda \quad \text{(untere Grenze)} \tag{7}$$

$$-\log f = -\log f_D + \frac{\Delta\varphi(\sqrt{c})}{2} + \frac{\sqrt{c}}{3}\int_0^1 \lambda^6 \Delta\varphi'(\sqrt{c})\, d\lambda. \quad \text{(obere Grenze)} \tag{8}$$

Die Funktionen $\Delta\varphi(\sqrt{c})$ für die verschiedenen Ionenradien können wir unserer ersten Arbeit

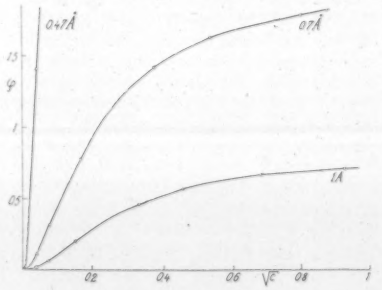

Fig. 1.

entnehmen (loc. cit. Tabelle I) und daraus die Ableitung konstruieren. In Fig. 1 und 2 sind diese Funktionen für die Radien 1 Å, 0,7 Å und 0,47 Å dargestellt. Mit Hilfe dieser Kurven lassen sich die Integrale in (7) und (8) leicht graphisch bestimmen.

Für unser Rechnungsbeispiel der ersten Arbeit

$a = 1$ Å, $c = 0{,}8557$ Mol/Liter, $\Delta\varphi = 0{,}7166$

ergibt sich beispielsweise:

Untere Grenze nach (7)

$$-\log f_D = 0{,}8163$$
$$\Delta\varphi/2 = 0{,}3583$$
$$-2\int_0^1 \lambda^5 \Delta\varphi(\lambda)\, d\lambda = -0{,}2376$$
$$-\log f = 0{,}9370$$
$$-\log_{10} f = 0{,}406$$

Obere Grenze nach (8)

$$-\log f_D = 0{,}8163$$
$$\Delta\varphi/6 = 0{,}1194$$
$$\frac{\sqrt{c}}{3}\int_0^1 \lambda^6 \Delta\varphi'(\lambda)\, d\lambda = 0{,}0083$$
$$-\log f = 0{,}9440$$
$$-\log_{10} f = 0{,}410$$

Der Mittelwert $-\log_{10} f = 0{,}408$ muß daher auf mindestens 1 Proz. des Gesamtwertes genau sein. Je kleiner die Konzentration ist, um so besser stimmen die Resultate nach den beiden Formeln überein. Für ganz kleine Konzentrationen (0,005 Mol/Liter) werden sie identisch und stimmen auch wieder überein mit dem Resultat, das nach der Güntelbergschen Methode erhalten wird. Mit ab-

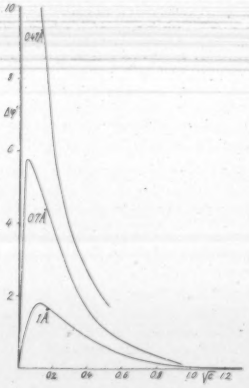

Fig. 2.

nehmendem Ionenradius wird die Genauigkeit geringer; sie beträgt für $a = 0{,}7$ Å mindestens 2 Proz. und für $a = 0{,}47$ Å mindestens 3 Proz.

Wir erhalten nach der neuen Berechnung die in Tabelle I enthaltenen Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen bei 18°.

Tabelle I.

$-\log_{10} f$ einwertiger Ionen bei 18°.

C Mol/Liter	$a \doteq 1$ Å	$a = 0{,}7$ Å	$a = 0{,}47$ Å
1,0	0,430	0,550	
0,5	0,341	0,437	
0,2	0,240	0,323	
0,1	0,186	0,265	
0,05	0,141	0,207	0,37
0,02	0,085	0,130	0,31
0,01	0,059	0,090	0,25
0,005	0,040	0,065	0,20
0,002	0,023	0,040	0,15
0,001	0,015	0,025	0,12

Vergleicht man diese Werte mit den in der ersten Arbeit gegebenen, so erkennt man deutlich die Unzulänglichkeit der Güntelbergschen Methode für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen. Die neuen Werte sind etwas kleiner, sie ändern aber nicht das prinzipielle Resultat der ersten Arbeit. Die neuen Kurven (siehe Fig. 3) verlaufen immer noch unterhalb der Debyeschen Grenzgeraden und erlauben daher, das Auftreten negativer Ionenradien in der Theorie von Debye und Hueckel nicht auf ein Versagen dieser Theorie, sondern nur auf die Unzulänglichkeit der darin benutzten Näherung zurückzuführen. Die Übereinstimmung mit den Kurven von N. Bjerrum ist etwas schlechter, was zur Folge hat, daß die von ihm berechneten Radien kleiner Ionen etwas geändert werden.

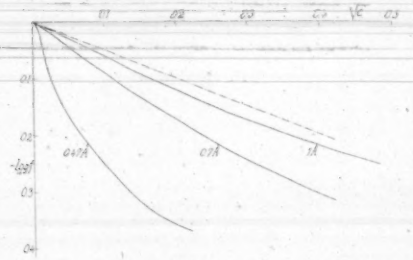

Fig. 3.

Eine vom theoretischen Standpunkt aus wichtige Frage ist die Neigung der Nullpunktstangente der Kurven $\log f(\sqrt{c})$. In meiner ersten Arbeit habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß diese für kleine Ionen geändert wird und vom Ionenradius abhängt. Unterdessen haben Gronwall und La Mer[1]) auf analytischem Wege zeigen können, daß das nicht der Fall ist, sondern daß das Debyesche Grenzgesetz für beliebig kleine Ionen gilt. Eine bessere Betrachtung meiner Resultate scheint diese Tatsache zu bestätigen. Das geht aus Fig. 1 hervor. Man sieht darin deutlich, daß die Kurven $\Delta\varphi(\sqrt{c})$ für kleine Konzentrationen einen Wendepunkt besitzen und daher nicht notwendigerweise mit endlicher Nullpunktstangente enden. Die Kurve für $a = 1$ Å scheint sogar deutlich in die Tangente null überzugehen. Wenn das aber allgemein der Fall ist, (was natürlich aus einem graphischen Verfahren nicht bewiesen werden kann), so kann man für kleine Konzentrationen setzen

$$\Delta\varphi(\sqrt{c}) = \alpha(\sqrt{c})^2 \quad \text{und} \quad \begin{cases} \Delta\varphi(\lambda\sqrt{c}) = \alpha c\lambda^2 \\ \Delta\varphi'(\lambda\sqrt{c}) = 2\alpha\sqrt{c}\cdot\lambda. \end{cases}$$

Formel (7) und (8) liefern dann übereinstimmend (und auch die Methode von Güntelberg würde dieses Resultat ergeben)

$$-\log f = -\log f_D + \frac{\alpha c}{2} - 2\alpha c\int_0^1 \lambda^2 d\lambda$$

$$= -\log f_D + \frac{\alpha}{4} c$$

$$-\log f = -\log f + \frac{\alpha c}{6} + \frac{2\alpha c}{3}\int_0^1 \lambda^2 d\lambda$$

$$= -\log f_D + \frac{\alpha}{4} c.$$

Eine bessere Näherung ändert also im Grenzfall geringer Konzentrationen den Debyeschen Wert von $\log f$ nur um ein Glied, das der Konzentration selbst, und nicht der Wurzel daraus, proportional ist. Die Nullpunktstangente von $\log f(\sqrt{c})$ ist also in jedem Falle diejenige von $\log f_D(\sqrt{c})$.

Wenn in den Kurven meiner ersten Publikation (loc. cit. Fig. 4) die Grenztangente geändert erscheint, und wenn das auch in den gemessenen Aktivitätskurven der Fall zu sein scheint, so liegt das nur in einer fehlerhaften Interpolation der berechneten bzw. gemessenen Punkte. Für eine richtige Interpolation hat man zu berücksichtigen, daß die Kurven $\log f(\sqrt{c})$ für kleine Konzentrationen eine Wendetangente besitzen. Diese Wendetangente erscheint bei um so kleineren Konzentrationen, je kleiner der Ionenradius ist. Es dürfte von Interesse sein zu bemerken, daß man in diesem Auftreten einer Wendetangente der Aktivitätskurven wiederum ein Analogon zu dem Verhalten der Leitfähigkeitskurven starker Elektrolyte hat, die ja nach L. Onsager[1]) ebenfalls für kleine Konzentrationen eine Wendetangente besitzen können.

1) La Mer und Mason, Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 419, 1927.

1) L. Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 277—298, 1927.

Cambridge (U. S. A.), Mass. Institute of Technology, Physics Dep., 10. November 1927.

(Eingegangen 18. November 1927.)

Die Kennzeichnung der Farben.

Von Siegfried Rösch.

1. Begründung.

Wer die über Farbenlehre handelnden Schriften der letzten Jahrzehnte durchliest, dem wird mehr und mehr deutlich erkennbar eine Sehnsucht nach einer exakten, allgemeinen und eindeutigen Möglichkeit der Definierung und Messung der Farben, anderseits aber auch die Tatsache, daß zwar viele, schier unzählige Wege nach diesem Ziele hin beschritten wurden, teilweise mit sehr gutem, teilweise mit schlechtem Erfolg, daß aber bis heute noch kein Verfahren verwirklicht ist, das die obigen Wünsche restlos befriedigt[1]).

Wer aber mit Aufmerksamkeit liest, der wird bemerken, daß durch alle Arbeiten bedeutender Köpfe teils nur geahnt, teils klar ausgesprochen, sich der Glaube an die Realisierbarkeit einer solchen Möglichkeit auf Grund spektraler Definierung der reellen Farben hindurchzieht. Diese Möglichkeit einer brauchbaren Form zuzuführen, ist der Zweck dieser Zeilen; wenn die darin entwickelten Gedanken auch selbständig gefunden wurden, und erst nachträgliches Literaturstudium die vielfachen anderweitigen Spuren aufzeigte, so können und wollen sie natürlich nicht als durchaus neue Entdeckungen betrachtet werden, sondern als organische Weiterentwicklung der Ideen einer langen Reihe von Vorgängern, jedoch auf dem, wie ich glaube, sagen zu dürfen, einzigen aussichtsreichen Wege zu dem obengenannten Ziele.

2. Theorie.

Farben gibt es bekanntlich nur für das Auge, in der objektiven Außenwelt nicht; hier sind nur ihre physikalischen Voraussetzungen, die Strahlungen verschiedener Wellenlänge in den verschiedensten gegenseitigen Intensitätsgraden, zu suchen. Ihre übersichtlichste Darstellung finden diese Gegebenheiten in dem jeweiligen Spektrum, der synoptischen Nebeneinanderstellung des zum Gesichtseindruck beitragenden Wellenlängenbereiches. Durch ihr Spektrum ist daher jede Farbe physikalisch mit befriedigender Genauigkeit charakterisiert, und wir könnten uns eigentlich damit nun zufrieden geben. Jedoch gibt unseinerseits das Spektrum keine klare Vorstellung vom Aussehen des vom Auge empfundenen Lichteindruckes, anderseits ist die Beziehung zwischen Spektrum und Farbe durchaus keine einfache. Zwar gilt unbedingt der Graßmannsche Satz, daß bei stetiger Änderung des Spektrums auch die Farbe (= Empfindung) sich stetig ändert, und ferner der Satz, daß jedem Spektrum eine und nur eine bestimmte Farbe zugeordnet ist[1]); jedoch gilt nicht das Umgekehrte, daß zu jeder Farbe nur ein Spektrum gehöre. Vielmehr gibt es im allgemeinen jeweils eine unendliche Anzahl von Spektren, die auf das Auge völlig gleichen Eindruck machen, von v. Kries „Lichter gleicher Reizart", von K. W. Fr. Kohlrausch „gleichaussehende Lichter", von Wi. Ostwald „metamere Farben" genannt, und es ist eine lange bekannte Tatsache, daß die dem Auge unterscheidbaren Farben eine dreifache, die Abänderungsmöglichkeiten der Spektren aber eine unendlichfache Mannigfaltigkeit bilden.

Dies hat die bedeutsame praktische Folge, daß wir die Gesamtheit aller Farben in einem dreidimensionalen Raume zur Darstellung bringen können, und ferner, daß durch drei unabhängige Messungen (Koordinaten) eine jede Farbe eindeutig bestimmbar ist. Welche Koordinaten wir wählen, ist an sich einerlei, so z. B. mit Helmholtz Farbton, Sättigung und Helligkeit, mit Maxwell u. a. Rot-, Grün- und Blaugehalt, mit Ostwald Farbton, Weißgehalt und Schwarzgehalt, mit Arons[2]) Dicke einer Quarzschicht und zwei Winkel bei gewissen Nikolstellungen, wodurch eine mit dem Prüfling gleichaussehende Interferenzfarbe erzeugt wird, mit Hering die drei bivektoriellen Koordinaten Schwarz-Weiß, Rot-Grün, Gelb-Blau und manche andere mehr; prinzipiell lassen sich alle mehr oder weniger leicht ineinander überführen. Wir wollen hier der Darstellung mittelst eines Vektorentripels der „Grundempfindungen" Rot, Grün, Blau den Vorzug geben, wie es der durch die Namen Young, Helmholtz, A. König, Fr. Exner, v. Kries, Ives, Schrödinger charakterisierten Lehre entspricht[3]). Danach ist eine Farbe im Raume gekennzeichnet durch die vom Nullpunkt S (Schwarz) ausgehenden Vektoren Rot ($\mathfrak{R}$), Grün ($\mathfrak{G}$) und Blau ($\mathfrak{B}$), aus denen sie sich zusammensetzen läßt, wobei diesen drei Grundempfindungen gewisse physiologische Bedeutungen zukommen (Fig. 1). Ein ebener Schnitt durch das räumliche Dreikant ergibt unter Ver-

1) Dies kann heute noch genau so gesagt werden, wie es von P. Krais in seinen lesenswerten Arbeiten von 1914 (Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 25—37) und 1922 (Archiv für Buchgewerbe **59**, 233—240) ausgesprochen wurde.

1) Voraussetzung ist hier wie im ganzen vorliegenden Aufsatze ein normales „trichromatisches" Auge, foveales Sehen und Einhaltung mittlerer Intensität des beleuchtenden Lichtes.

2) Leo Arons, Ann. d. Phys. **33**, 799, 1910 und **39**, 545, 1912.

3) Die beste Übersicht bildet der Abschnitt „Die Gesichtsempfindungen" von E. Schrödinger im Bd. II von Müller Pouillets Lehrbuch der Phys., 11. Aufl., S. 456—560, 1926.

zicht auf eine Dimension (Helligkeit oder Leuchtkraft) die bekannte Darstellung des Farbendreiecks,

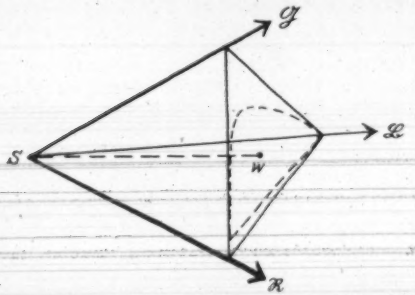

Fig. 1.

wobei man die Einheiten der drei Vektoren und ihre gegenseitigen Richtungen so zu wählen pflegt, daß man ein gleichseitiges Dreieck mit zentraler Lage des Weißpunktes erhält (Fig. 2); durch

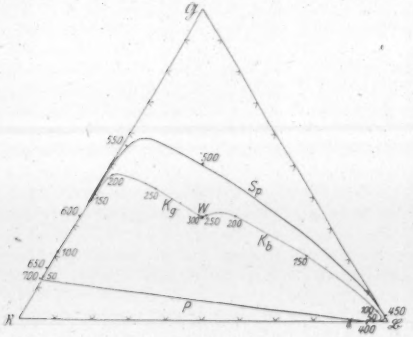

Fig. 2.

die Kurve der Spektralfarben (Sp) und die Purpurgerade (P) wird die „reelle Farbfläche" umschlossen.

Nach dem oben Gesagten wird, wenn wir zu-

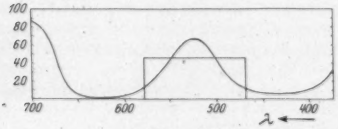

Fig. 3.

nächst von der Helligkeit absehen, an jedem Punkt der Farbentafel eine unendliche Anzahl physikalisch verschiedener, aber gleichaussehender Spektren dargestellt; es steht uns also frei, statt des zu definierenden Spektrums ein gleichaussehendes zu substituieren, das möglichst einfach gebaut ist. Dies ist in der Fig. 3 an einem Beispiel zum Ausdruck gebracht, wo durch die Kurve das spektrale Durchlaßvermögen eines Farbstoffes[1]) veranschaulicht wird, in Prozenten der auffallenden Energie (die äußere Rechteckumgrenzung symbolisiert das beleuchtende weiße Licht); gleichzeitig ist durch das kleine Rechteckgebiet eine Farbe gekennzeichnet, die mit der obigen gleichaussehend ist, bei der aber jede Wellenlänge nur mit einer konstanten Größe oder dem Wert Null beteiligt ist. Es ist somit möglich, durch die Angaben der Grenzen des Spektralgebietes (λ 468,5 bis λ 578,5) und der Ordinatenhöhe (45,5 Proz.), also durch drei Angaben, die Farbe spektral zu charakterisieren.

Dieses schematische Verfahren hat nun eine tiefere Bedeutung[2]). Es gibt nämlich bei einer gegebenen spektralen Zusammensetzung des Beleuchtungslichtes (etwa weißes Sonnenlicht) Farben, die unter allen anderen gleichen Farbtones und gleicher Sättigung die größtmögliche Helligkeit oder Leuchtkraft besitzen; und es läßt sich beweisen (s. unten, Abschn. 4), daß diesen „hellsten Farben" stets Spektren zugehören, bei denen jede Wellenlänge nur mit der Intensität Null oder Eins (100 Proz.) vertreten ist, und bei denen höchstens zwei Sprungstellen zwischen 0 und 1 vorkommen. Diese ausgezeichneten Farben bilden im räumlichen Farbsystem (Fig. 1) die äußerste Begrenzung des reellen Farbraumes, so daß dieser etwa die Form eines etwas unregelmäßigen Rhomboeders erhält (Fig. 4) (siehe eine demnächst erscheinende Arbeit R. Luthers[3])). Hier wurde eine etwas andere, für unsere Zwecke besser geeignete Darstellung gewählt: über dem Farbdreieck als Grundfläche werden senkrecht nach oben die Helligkeiten aufgetragen; dann bilden die hellstmöglichen Farben die Oberfläche eines bergähnlichen Körpers, den die Fig. 5a im Grundriß mit eingetragenen Kurven gleicher Helligkeit (bezogen auf Weiß = 100), die Fig. 5b als Ansicht eines Modells zeigt. Die Darstellungen sind sehr lehrreich; unter anderem zeigen sie die große Helligkeit reingelber Farben und ihre Ursache, sowie den Grund für den etwas mystischen „na-

1) „Dunkelrotgrün für Dunkelkammerlicht" nach E. König, Dichte 1,0. Siehe A. Hübl, Die Lichtfilter, Halle 1921, S. 34.

2) Man verwechsle nicht die geschilderte Umformung des Spektrums mit dem ziemlich willkürlichen Vorgehen Wi. Ostwalds bei seiner Bestimmung des Schwarz- und Weißgehaltes; siehe z. B. Cl. Schaefer, diese Zeitschr. **27**, 352, 1926. Fig. 6.

3) Anm. bei der Korr.: Inzwischen erschienen in Zeitschr. f. techn. Physik **8**, 540, 1927.

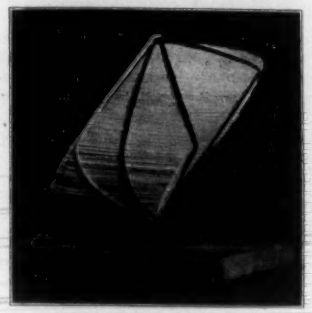

Fig. 4.
Nach einer von Herrn Prof. Luther freundlichst zur Verfügung gestellten Photographie.

türlichen Schwarzgehalt der kalten Farben" bei Wi. Ostwald. Daß Weiß die höchste Erhebung des Berges bildet, versteht sich von selbst[1]).

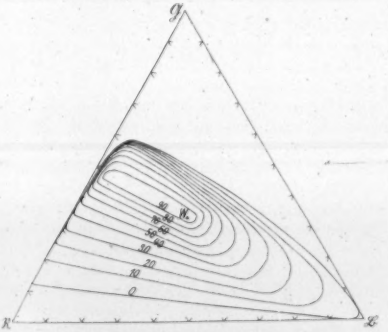

Fig. 5a.

Fig. 5b.

1) Die Berechtigung für Anwendung des Gesetzes der Additivität der Helligkeiten bei heterochromer Photometrie ist nach den Arbeiten der Exnerschen Schule, ferner von Cl. Schaefer (diese Zeitschr. **26**, 58 u. 908, 1925), Schrödinger, Ives u. a. nicht mehr zu bezweifeln.

Es mag besonders betont werden, daß, während für alle Farben im Innern des Farbkörpers, wie gesagt, unendlich viele spektrale Zusammensetzungen möglich sind, die „hellstmöglichen Farben" jeweils nur ein bestimmtes Spektrum besitzen. Dabei sind nach E. Schrödinger (s. unten) vier typische Fälle möglich, die in der Fig. 6 nebeneinander ge-

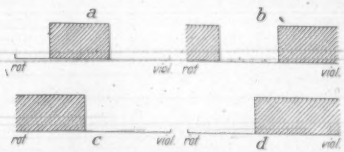

Fig. 6.

stellt seien. Die von Schrödinger geprägten Bezeichnungen sind ohne weiteres verständlich: *a* und *b* sind die sog. „Mittelpigmente" und „Mittelfehlpigmente", während *c* und *d* als „Langend- und Kurzendpigmente" ausgeartete Fälle von *a* und *b* darstellen. Gibt man dem spektralen Hellgebiet in *a* (schraffiert) bzw. der Lücke in *b* systematisch alle möglichen Breiten und Lagen im Spektrum, ferner den Sprungstellen in *c* und *d* alle möglichen Lagen, so wird dadurch die Gesamtheit der Oberflächenstellen des Farbkörpers lückenlos erschöpft und ebenso auch in der reellen Fläche des Farbdreiecks jeder Ort durch eine dieser Farben eindeutig und lückenlos bestimmt.

Wir wollen zuerst die Fälle *c* und *d* betrachten. Läßt man bei *c* das Hellgebiet allmählich vom roten Spektralende her, bei *d* vom Violett aus durch das Spektrum hindurch wandern, so entstehen Farben, die anfangs rein spektralrot (-violett) sind, dann unter allmählicher Abnahme der Reinheit über Orange-Gelb (Indigo-Blau) in vollkommenes Weiß übergehen. Die entsprechenden Kurven sind in Fig. 2 als *Kg* und *Kb* dargestellt[1]). Es ist beachtenswert, daß die Richtungen, in denen sie im Weißpunkt einmünden, genau auf den Ort des jeweils entgegengesetzten Spektralendes hinzielen.

Bei den Farben, die durch das Schema *a* (Fig. 6) dargestellt sind, haben wir zwei Möglichkeiten der Variation. Wir wollen zuerst ein Hellgebiet bestimmter Breite (etwa 100 $\mu\mu$) durch das Spektrum wandern lassen[2]); zuerst, solange

1) Die beigeschriebenen Zahlen bezeichnen die jeweilige Entfernung der Sprungstelle vom Spektralbeginn in $\mu\mu$.

2) Es ist hierbei vorteilhafter, statt der beiden Grenzen λ_1 und λ_2 des Hellgebietes seine Breite und eine „mittlere Wellenlänge" λ_m anzugeben, die dadurch definiert ist, daß $\lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$.

nur eine der Grenzen ins sichtbare Gebiet eingetreten ist, ist das Spektrum identisch mit den Fällen *c* oder *d*, dann wird die ganze Reihe der Spektralfarben durchlaufen, jedoch mit um so

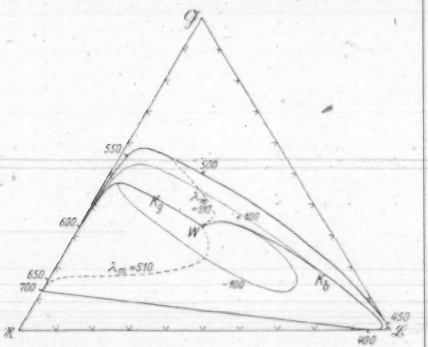

Fig. 7.

geringerer Reinheit, je breiter das Hellgebiet ist; schließlich wird beim Austreten der ersten Grenze aus dem sichtbaren Spektrum wieder einer der ausgearteten Fälle *d* bzw. *c* erreicht. Dieser Verlauf ist in Fig. 7 in der mit + 100 bezeichneten Kurve gezeigt.

Gehen wir anderseits von einer bestimmten

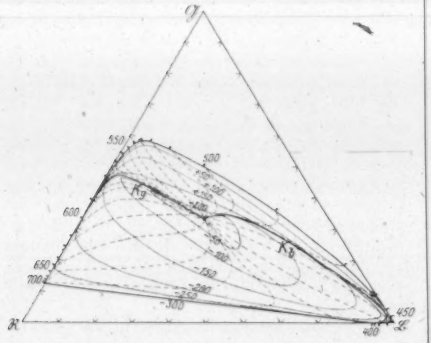

Fig. 8.

Wellenlänge aus, und halten diese als λ_m fest, indem wir gleichzeitig symmetrisch das Hellgebiet breiter und breiter werden lassen, so wird die zugehörige Farbe von der reinen, verhältnismäßig dunklen Spektralfarbe aus stetig heller und ungesättigter werden, bis schließlich Weiß erreicht ist. Dabei kann die Farbe ihren Ton mannigfach ändern (Fig. 7, obere gestrichelte Kurve).

Der Fall *b* ist, wie leicht einzusehen, in enger Verwandtschaft mit *a*: je zwei Spektren, die gleiche Sprungstellen besitzen, deren eine aber dem Typus *a*, die andre *b* angehört, liefern völlig genaue Komplementärfarben, ihre Orte liegen also im Dreieck auf einer kürzesten Linie durch den Weißpunkt. Ferner befinden sich alle Farben des *b*-Typus in dem unteren der beiden durch die Kurven *Kg* und *Kb* getrennten Gebiete, umfassen also insbesondere die Purpurfarben. Die der Spektrallücke von 100 $\mu\mu$ Breite zugehörigen Farben sind als Kurve — 100 in Fig. 7 eingetragen, die auf die gleiche mittlere Wellenlänge wie oben (λ 510) bezüglichen Farben bei wachsender Lückenbreite in der unteren gestrichelten Kurve. Im Fall *b* entsprechen engster Lücke die weißlichsten Töne, breiter Lücke gesättigte Purpurfarben.

Eine Übersicht über alle analogen Kurven gibt die Fig. 8[1]), die deutlich die restlose Bedeckung der Farbfläche durch die beiden Koordinaten „mittlere Wellenlänge" λ_m und Spaltbreite $s\lambda$ zeigt. Damit ist also jede der möglichen „hellsten Farben" definiert.

Die in der Praxis vorkommenden Farben, seien es Remissions-, Absorptions-, Interferenz- oder andere Farben, sind fast ohne Ausnahme von geringerer Leuchtkraft, und finden daher ihre Darstellung im Innern des Farbkörpers. Jede von ihnen kann aber durch einen im obigen Sinne durch λ_m und $s\lambda$ gekennzeichneten Wellenlängenkomplex imitiert werden, wenn man diesem nicht maximale, sondern eine entsprechend geringere Helligkeit gibt, wie dies in der Rechteckfunktion der Fig. 3 geschehen war. Die Höhe dieses Rechtecks (in Prozenten der größtmöglichen Höhe) ist es, was man sinngemäß als „relative Helligkeit" der Farbe bezeichnen kann. Dieser Begriff hat für Theorie und Praxis vielleicht eine nicht geringe Bedeutung. So gibt es z. B. für Beleuchtungszwecke mannigfache Lichtfilter gleichen Farbtons und gleicher Farbreinheit; doch wird man für Signallampen (auch Dunkelkammerlampen) die Gläser bevorzugen, die das farbige Licht auf die weiteste Strecke hin sichtbar machen[2]); dies sind diejenigen größter relativer Helligkeit.

3. Farbenmessung.

Um die gewonnenen Ergebnisse einer praktischen Ausnutzung entgegenzuführen, müssen wir uns nunmehr eine Vorrichtung ersinnen, die uns die Vergleichung einer zu bestimmenden Farbe mit einem spektralen Lichtgemisch gestattet, das mit ihr gleichaussehend gemacht wird; kann

1) Zugrunde gelegt ist bei allen Dreiecken die von H. E. Ives (Journ. Frankl. Inst. **195**, 23, 1923) gewählte Form der Spektralkurve.

2) Vgl. die Arbeit von E. Zschimmer, Sprechsaal **59**, 818, 833, 858, 1926 und E. Lax u. M. Pirani, 8. Fachausschußbericht d. D. Glastechn. Ges., 1927.

man dann die verwendete mittlere Wellenlänge, Spaltbreite und relative Helligkeit ablesen, so ist damit die Farbe bestimmt. Die Fig. 9 zeigt schematisch eine dazu geeignete apparative Anordnung[1]), mit der bisherige Versuche sehr befriedigend ausfielen.

Der Prüfling P, hier als remittierendes Plättchen gedacht, erfüllt mit seiner Farbe die eine Gesichtsfeldhälfte eines Hüfnerschen Prismas H (bei kleinen oder weit entfernten Objekten kann durch eingeklappte Linsen der Strahlengang in den einer Lupe oder eines Fernrohrs verwandelt werden); von der gleichen Lichtquelle L, die P beleuchtet, wird auch ein Spektralapparat erhellt, dessen Eintrittsspalt durch Sp, dessen Gitter durch

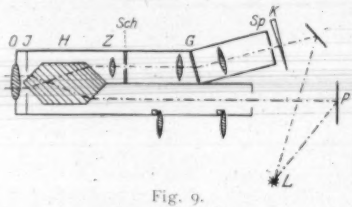

Fig. 9.

G angedeutet ist. Das reelle Spektrum von L wird in der Ebene Sch erzeugt. Dort befindet sich ein Schieber, der gestattet, ein beliebiges Gebiet aus dem Spektrum auszublenden[2]). Der Rest von Lichtern wird durch die Zylinderlinse Z zu einer Mischfarbe vereinigt, die die zweite Fläche des Hüfner-Prismas H ausleuchtet. An einer scharfen Trennungslinie stoßen somit die beiden zu vergleichenden Farbfelder zusammen; die Größe des ganzen Gesichtsfeldes wird durch eine Blende J auf etwa $1{,}5^0$ Durchmesser eingeengt, um foveales Sehen zu gewährleisten. Damit ist allen photometrischen Bedingungen genügt. Um das Spektrallichtergemisch abzuschwächen, kann der Graukeil K noch in den Strahlengang gebracht werden.

Von besonderem Interesse ist nun die Vorrichtung bei Sch; sie soll ermöglichen, alle in Fig. 6 charakterisierten Typen von Mischfarben herzustellen, und die endgültige Mischung abzulesen. Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde die in Fig. 10 gezeigte Form gewählt: eine keilförmige Blende kann vertikal und horizontal verschoben werden (10 a) und damit ein beliebiges Spektralgebiet im Sinne der Fig. 6 b bedeckt werden; gleicherweise lassen sich aber auch bei Benutzung der unteren Schieberhälfte die entsprechenden „Mittelpigmentfarben" erzeugen. Noch praktischer erwies sich die in Fig. 10 b dargestellte Gestalt der Blende (Spiralblende), bei der die vorhin vertikale Bewegung durch eine Drehung ersetzt ist, während die ganze Scheibe mit ihrer Achse noch horizontal verschiebbar ist.

Der Gang einer Messung ist nun einfach der, daß, nachdem bei beiderseits weißem Licht zunächst die Nullstellung des Graukeils geprüft wurde, die Farbe des Prüflings und die des Spektralgemisches durch Einstellen an Sch und K

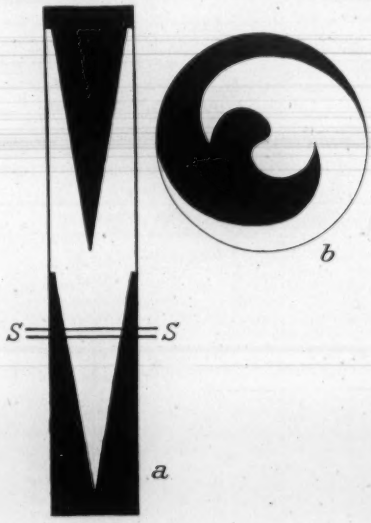

Fig. 10.

auf gleiches Aussehen gebracht werden, und daß sodann an Sch und K die drei Koordinaten Spaltbreite sp, mittlere Wellenlänge λ_m und relative Helligkeit $\mathfrak{H}_r$ abgelesen werden. Mit Hilfe eines nach Fig. 8 in großem Maßstab gezeichneten Diagramms läßt sich dadurch der Ort der Farbe des Prüflings im Dreieck sofort angeben, ohne daß irgendwelche Berechnungen oder sonstige mit Fehlerquellen verbundene Messungen nötig wären.

Demgegenüber ist die einzige der bisherigen Farbbestimmungsmethoden[1]), deren Prinzip als

1) Die Firma C. Zeiss, Jena, ist zur Zeit damit beschäftigt, ein derartiges Instrument zu bauen.

2) In Wirklichkeit ist der Ort von Sp und Sch aus technischen Gründen vertauscht; man sieht leicht ein, daß dadurch nichts am Prinzip geändert wird.

1) Zusammenstellungen siehe z. B. bei B. Kolbe, Geometrische Darstellung der Farbenblindheit. Jahresbericht der St. Annenschule, St. Petersburg 1881; P. Krais (l.c.); Wi. Ostwald, Mathematische Farbenlehre und Physikalische F., Leipzig 1921 u. 1923; S. Rösch, Sprechsaal **59**, 609—618, 1926; M. Luckiesh, Color and its applications, New York 1921.

durchaus einwandfrei bezeichnet werden kann, die Methode der Spektralphotometrie, von nicht zu leugnender Umständlichkeit: an einem Spektralphotometer wird das Spektrum ausgemessen, die gefundenen Intensitäten mit den zugehörigen Grundempfindungen $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{G}$, $\mathfrak{B}$ multipliziert, sodann die Flächeninhalte der G.-E.-Spektren planimetriert und auf Prozente ihrer Summe umgerechnet, eine Arbeit, die stets nach Stunden zu bemessen ist. Gewiß gibt es viele einfachere Methoden, z. B. die Benutzung eines Farbenatlas, aber ihre Anwendung ist beschränkt und auch die Vergleichsfarben nichts weniger als streng definiert.

Aus dem gefundenen Werte $\mathfrak{H}_r$[1]) kann man unter Zugrundelegung eines Diagramms nach Fig. 4 den Maximalwert der Helligkeit für die betreffende Farbe $\mathfrak{H}_m$ bestimmen und daraus die absolute Helligkeit der Farbe als $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_r \cdot \mathfrak{H}_m$, wenn die Helligkeit des benutzten weißen Lichtes zur Einheit genommen wird.

Als ein Beispiel der praktischen Anwendung dieser Koordinaten sp, λ_m und $\mathfrak{H}_r$ seien hier tabellarisch die Farben des schon erwähnten, besonders interessanten Farbstoffes „Dunkelrotgrün nach E. König" (in dünner Schicht leuchtend smaragdgrün, in dicker Schicht dunkelrot) bei wachsender Dichte mitgeteilt, ferner noch die Farben der bekannten Lifafilter (Nr. 200a, b, c), rot, grün, violett. Es bezeichnen d die Dichte (nach v. Hübl, l. c.), $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{G}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{H}$ die Flächeninhalte der jeweiligen Grundempfindungskurven und der Helligkeit (wobei für Weiß $\mathfrak{R} = \mathfrak{G} = \mathfrak{B} = \mathfrak{H} = 1000$ gesetzt ist), $\mathfrak{S}$ die Summe $\mathfrak{R} + \mathfrak{G} + \mathfrak{B}$, $\mathfrak{R}\,\%$, $\mathfrak{G}\,\%$, $\mathfrak{B}\,\%$ die Dreieckskoordinaten ($\mathfrak{R}\,\% = 100 \cdot \frac{\mathfrak{R}}{\mathfrak{S}}$ usf.).

Dunkelrotgrün nach E. König.

d	$\mathfrak{R}$	$\mathfrak{G}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{S}$	$\mathfrak{R}\,\%$	$\mathfrak{G}\,\%$	$\mathfrak{B}\,\%$	$\mathfrak{H}_r$	λ_m	sp
0,2	692,5	781,0	631,5	742,5	2105,0	32,9	37,1	30,0	80,3	527	+ 192
0,4	512,5	627,5	405,0	570,0	1545,0	33,2	40,6	26,2	67,0	526	+ 161
0,8	315,0	425,5	185,5	369,0	926,0	34,0	46,0	20,0	50,6	524	+ 127
1,0	257,0	371,0	130,0	310,0	758,0	34,1	48,2	17,7	45,5	523,5	+ 110
1,2	215,5	312,5	96,5	263,5	624,5	34,5	50,0	15,5	42,2	523	+ 104
1,6	157,5	234,5	49,5	193,0	441,5	35,7	53,1	11,2	34,7	524	+ 87
2,0	120,0	180,5	30,0	150,0	330,5	36,4	54,5	9,1	28,1	525	+ 80
2,5	90,5	136,5	17,5	112,0	244,5	37,0	55,8	7,2	21,5	526,5	+ 68
5,0	33,4	49,5	5,5	41,25	88,4	37,8	56,0	6,2	8,26	529	+ 70
7,5	10,5	15,25	1,5	12,75	27,25	38,6	55,8	5,6	2,44	532	+ 72
10,0	3,75	5,10	0,40	4,45	9,25	40,5	55,1	4,4	0,74	538	+ 78
12,5	1,65	1,95	0,065	1,80	3,665	44,1	51,5	4,3	0,23	549	+ 109
15,0	0,74	0,69	0,040	0,715	1,470	49,6	46,5	3,9	0,077	450	— 105
17,5	0,3525	0,2600	0,0225	0,305	0,0350	56,9	39,8	3,3	0,052	477	— 147
20,0	0,2000	0,0950	0,0083	0,150	0,3033	65,9	31,4	2,7	0,044	487,5	— 176
22,5	0,1175	0,0350	0,0031	0,075	0,1556	75,6	22,5	1,9	0,050	497	— 214
25,0	0,0750	0,0137	0,0012	0,040	0,0899	83,6	15,3	1,1	0,140	512	— 260
27,5	0,0510	0,0060	0,0005	0,0255	0,0575	87,0	12,4	0,6	0,068	525	— 295
30,0	0,0370	0,0025	0,0002	0,0175	0,0397	87,4	12,6	0	0,035	534	— 310

Lifafilter Nr. 200a, b, c (rot, grün, violett).

Nr. 200	$\mathfrak{R}$	$\mathfrak{G}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{S}$	$\mathfrak{R}\,\%$	$\mathfrak{G}\,\%$	$\mathfrak{B}\,\%$	$\mathfrak{H}_r$	λ_m	sp
a	270,0	98,0	0	189,0	368,0	73,4	26,6	0,0	92,3	651	+ 118
b	95,0	138,0	13,0	117,0	246,0	38,6	56,1	5,3	23,4	532	+ 65
c	2,0	5,0	100,0	8,0	107,0	1,9	4,7	93,4	36,4	586	— 205

Auf die vielen interessanten Umstände, die in dieser Tabelle ausgedrückt sind, einzugehen, ist hier nicht der Ort. Es sei nur erwähnt, daß das $\mathfrak{H}_r$ des Farbstoffes nicht monoton abnimmt, sondern bei $d = 25$ nochmals ein Maximum erreicht; daß bei $d = 7{,}5$ ein Farbton erreicht wird, der mit dem vom Lifagrün fast identisch ist, jedoch mit einer relativen Helligkeit von nur $2^1/_2$ Proz. gegen fast den 10fachen Wert bei jenem; daß schließlich die Lifafilter, was besonders die Fig. 11 erweist (in der die Farben der Tabelle dargestellt sind), sich recht gut als Stan-

1) Ich möchte vorschlagen, bei allen Farbbestimmungen, die sich auf Grundempfindungskoordinaten beziehen, deutsche Buchstaben zu verwenden, also $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{G}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{H}$, zum Unterschied von den Definierungen durch reelle Eichlichter, für die R, G, B sich eingeführt haben. Dies entspricht auch der ursprünglichen, von A. König benutzten Bezeichnungsweise.

darbfilter eignen für ein additives Dreifarbenmischverfahren, sowohl ihrer Lage im Dreieck nach, als auch wegen ihrer verhältnismäßig großen relativen Helligkeit von 92, 23 und 36 Proz. Denn auf die Helligkeit ist auch in diesem Falle

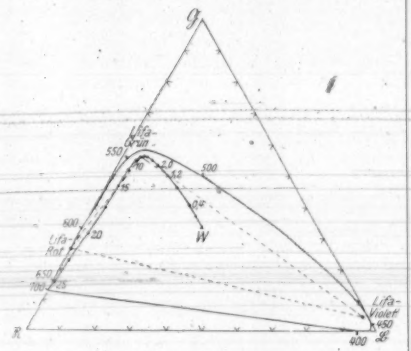

Fig. 11.

besonders zu achten, da nur bei hellen Farben einigermaßen gute Meßgenauigkeit zu erzielen ist; die geringe Helligkeit des Gesichtsfeldes macht vor allem bei Spektrophotometern oftmals die Messungen illusorisch. Auch dies ist ein Hauptvorteil des oben geschilderten Meßverfahrens, da dort das Gesichtsfeld stets so hell ist wie der Prüfling selbst.

Die Transformation der reellen Spektren in gleichaussehende vereinfachte gestattet noch eine Darstellung der Farben, die manchmal, wie gerade in unsrem Beispiel, von Nutzen sein mag. In einem Koordinatensystem (Fig. 12) mit Wellenlängen als Abszissen, Helligkeiten als Ordinaten[1]) kann von der kontinuierlichen Reihe der idealisierten Spektren jedes durch eine horizontale Gerade in der entsprechenden Höhe und von der durch sp und λm bedingten Ausdehnung bezeichnet werden. In der Darstellung kommt wie im Dreieck sehr schön die Einengung des Farbtons auf Grün, sodann seine Verschiebung nach Rot zur Geltung, zugleich aber auch die starke Abnahme der Helligkeit, die im Dreieck nicht dargestellt ist.

4. Geschichtlicher Überblick.

Die ausgezeichneten Farben größter Helligkeit spielen in der uns bekannten Farbenwelt eine größere Rolle als man zunächst glauben mag. Ihrer Definition gemäß lassen sie sich leicht erzeugen, wenn man in einem Spektroskop den Spalt weit aufmacht: an jeder Stelle des sichtbaren Farbenbandes überlagern sich dann eine Anzahl Wellenlängen, alle mit maximaler Intensität und mit nur zwei Sprungstellen zwischen 0 und 1. Ist der Spalt soweit geöffnet, daß der Mittelteil des Spektrums rein weiß geworden, und damit alles Grün verschwunden ist, so erhält man zwei typische Farbenfolgen schwarz-rot-orange-gelb-weiß und weiß-blau-indigo-violett-

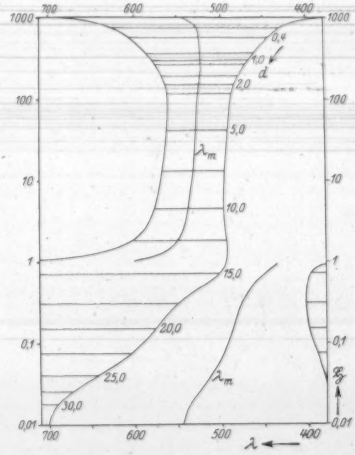

Fig. 12.

schwarz, die wir schon oben kennenlernten (Kurven $\bar{K}g$ und $\bar{K}b$ in Fig. 2). Man kennt die fundamentale Bedeutung, die diese Farben in Goethes Farbenlehre haben; ich möchte nur auf die Abbildungen auf den 16 Tafeln (Tübingen 1810) hinweisen. Eine richtige Erklärung dieser Farben durch Überlagerung, sowie gute Abbildungen hatte kurz zuvor schon Th. Young gegeben[1]). Auch bei Jos. Fraunhofer (1817), W. Crumm (London 1830) und Maxwell[2]) spielen diese Farben eine wichtige Rolle. A. Kirschmann[3]) hat wohl nach Goethe am eingehendsten die fraglichen Farben studiert, sie mit sehr glücklichen

[1]) Aus Gründen des größeren Darstellungsbereiches und auch, um dem hier geltenden Fechnerschen Gesetze besser gerecht zu werden, empfiehlt es sich, die Logarithmen der Helligkeiten aufzutragen, wie es auch in Fig. 12 geschehen ist.

[1]) Th. Young, Lectures on natural philosophy. London 1807, p. 439 u. Tafel 29, Fig. 421 und 422.
[2]) Cl. Maxwell, Phil. Trans. **150**, 57, 1860.
[3]) Aug. Kirschmann, Physik. Zeitschr. **18**, 195—205, 1917; Neue psychol. Studien **2**, 411—442, 1926 und Abderhaldens Handb. d. biol. Arb.-Meth., Abt. VIA, S. 879—891, 1927. Letztere beiden Arbeiten mit guten farbigen Wiedergaben.

Namen belegt: Typus *a* unserer Fig. 6 als Farben des normalen, *b* als die des umgekehrten Spektrums, *c* und *d* als gelbes bzw. blaues Kantenspektrum und hat in interessanter Weise ihre Theorie vom psychologischen Standpunkt aus entwickelt.

Die Dubosqsche Methode der Projektion von Komplementärfarben durch Aussonderung aus dem Spektrum hat W. v. Bezold[1]) sinnvoll modifiziert, wobei er ähnlich wie wir oben eine Blende von der Form der Fig. 14a durch das Spektrum führt. Diese Idee wurde von C. Pulfrich vor wenigen Jahren wieder aufgegriffen und in einem sehr schönen, bisher leider noch nicht veröffentlichten Apparat, dem Polariskop, verwertet (Fig. 13). Dieses von den Zeisswerken in Jena hergestellte Demonstrationsinstrument enthält in einem Tubus zwei Dispersionsprismen mit senkrecht zur Schachse gerichteten Prismenkanten; die Prismen sind um die Schachse meßbar drehbar. Betrachtet man durch dieses System ein am Hinterende des Tubus eingesetztes Diaskopbild etwa vom Aussehen der Fig. 14a oder b

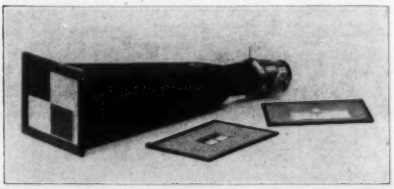

Fig. 13.
Polariskop nach C. Pulfrich.
Nach einer von der Firma C. Zeiss gütigst angefertigten Photographie.

(es sind dem Apparat eine Anzahl solcher Bilder beigegeben), so sieht man beim Drehen der Prismen in prachtvoller Weise die Ränder bunt

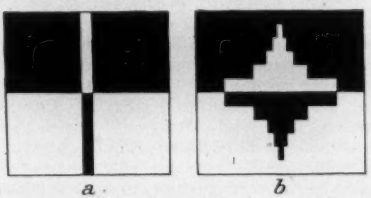

Fig. 14.

gesäumt, und kann die verschiedensten Modifikationen derartiger Mischfarben herstellen. Die gleichen Farben gewahrt man übrigens an Totalreflexionsgrenzen (was schon Th. Young wußte), beim Feuer des Brillanten, am Bildrand bei unkorrigierten Linsen oder bei schlecht zentrierten Projektionsapparaten usf.

Der oben beschriebene Apparat zur spektralen Farbenmischung hat in der Geschichte der Farbenlehre verschiedene nahe Verwandte. So beruhen der color-mixer Maxwells (1861[1])), der Helmholtzsche[2]), sowie der von P. Glan[3]) entworfene Farbenmischer, Edridge-Greens-Apparat zur Prüfung der Farbentüchtigkeit[4]), ferner ein für Untersuchungen über Sättigung der Farben von W. Seitz[5]) konstruierter Apparat auf ähnlichem Prinzip. Auch v. Kries[6]) plante ein ähnliches Instrument, ein von Pulfrich[7]) begonnenes konnte der große Forscher leider nicht mehr vollenden.

Die bekannte Ostwaldsche Lehre vom Farbenhalb, genial entworfen, mit vielen tiefgehenden Gedanken und fruchtbaren Anregungen, aber freilich etwas zu stark schematisierend, hängt mit unserem Problem naturgemäß eng zusammen; auch sie hat ihre historischen Vorläufer, die bis auf Goethe und Schopenhauer[8]) zurückgehen. Einer der ersten, der Gesetzmäßigkeiten an Spektren, zunächst nur gelber Farbstoffe, auffand, war Alb. Scheurer[9]); R. Luther[10]) sprach 1908 als Vermutung aus, daß starke Leuchtkraft eines Farbstoffes bedingt werde durch steile Absorptionskurven; auch P. Krais[11]) hat sich in interessanter Weise hierzu geäußert.

Wichtige Angaben über Farben bei breitem Spektroskopspalt macht H. Schulz 1925[12]), ferner finden sich viele wertvolle Ausführungen

1) W. v. Bezold, Wied. Ann. N. F. **32**, 65—167, 1887.

1) Von Wi. Ostwald, Phys. Farbenlehre Leipzig 1923, S. 126 aufs neue beschrieben und angewendet.

2) H. Helmholtz, Pogg. Ann. **94**, 1—28, 1855.

3) P. Glan, Pflügers Archiv f. Physiol. **24**, 307—328, 1881.

4) Edridge-Green, Phys. Soc. Nov. 12, 1909, Chem. News **100**, 268, 1909.

5) W. Seitz, Zeitschr. f. Sinnesphysiol. **54**, 146—158 (1922) und Physik. Zeitschr. **23**, 297—301, 1922.

6) J. v. Kries, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 331, 1924.

7) Angekündigt im letzten Prospekt zum Stufenphotometer; Jena 1927 (C. Zeiss), Druckschrift Mess 430, 2. Ausgabe.

8) A. Schopenhauer, Über das Sehen und die Farben. Leipzig 1816, 2. Aufl. 1854.

9) A. Scheurer, Bull. Soc. industr. Mulhouse **61**, 339—346, 1891.

10) R. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 452, 1908; auch erwähnt bei O. Groskurth, Diss. Marburg 1910, S. 84 (Über heterochrome Photometrie).

11) P. Krais, Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 32—34, 1914.

12) H. Schulz, Zeitschr. f. Instrum.-Kunde **45**, 393—398, 1925.

bei Luckiesh[1]). Auch v. Kries hat die Farben größter Helligkeit beschrieben[2]).

Die wichtigste Arbeit aber, die für die ganze Theorie unserer „hellstmöglichen Farben" grundlegend ist, ist aus der Feder E. Schrödingers 1920 erschienen[3]). Dort gibt Schrödinger die Beweise (soweit solche geführt werden können) für die eindeutige und lückenlose Bedeckung der Farbfläche mit den genannten Farben, diskutiert ihre allgemeinen Eigenschaften, und stellt Vergleiche mit der Erfahrung an.

In bezug auf diese Farben soll schließlich noch auf einen im Erscheinen begriffenen Aufsatz von R. Luther (Kissinger Vortrag vom Sept. 1927) hingewiesen werden, in dem Dinge besprochen werden, die sich mit den hier entwickelten eng berühren[4]).

Der Vorschlag, die Farben größter Helligkeit zur Normierung aller Farben zu benutzen, ist in dem Maße, als die Kenntnis ihrer Natur sich erweiterte, in letzter Zeit immer öfter gemacht worden. So hat als einer der ersten wohl Wi. Ostwald den Plan gefaßt gehabt (Physikal. Farbenl.); in den letzten Jahren äußerten sich der leider frühverstorbene Fr. Bohnenberger[5]), J. v. Kries[6]), K. Miescher[7]), C. Pulfrich[8]) ganz im gleichen Sinne; auch von A. Klughardt sind in der Deutschen Werkstelle für Farbkunde, Dresden dahingehende Versuche eingeleitet worden[9]).

5. Zusammenfassung.

a) Es ist möglich, jede reelle Farbe durch eine gleichaussehende zu ersetzen, deren Spektrum nur aus Ordinaten eines konstanten Wertes oder des Wertes Null besteht, und das höchstens zwei Sprungstellen von und nach Null aufweist. Dieses Spektrum, und damit die zu vergleichende Farbe, kann eindeutig definiert werden durch die Größe dieses konstanten Wertes („relative Helligkeit" $\mathfrak{H}_r$) und durch die Lage der beiden Sprungstellen (oder eine „Spaltbreite" sp und „mittlere Wellenlänge" λ_m, was dasselbe ist). Spektren, bei denen die relative Helligkeit gleich der maximalen ist, bilden extreme Fälle, die das Farbensystem nach außen begrenzen. Sie sind zur Definierung der Farben hervorragend geeignet.

b) Um praktisch diesem Ziele näher zu kommen, wurde ein Apparat gebaut und beschrieben, bei dem eine Synthese solcher hellstmöglicher Farben aus Spektralteilen vorgenommen werden kann; das Lichtgemisch wird mit dem Prüfling gleichaussehend gemacht, und es werden dann die genannten drei Koordinaten abgelesen. Die Vorversuche fielen befriedigend aus.

Diagrammatisch wurde der Verlauf der Kurven für $\mathfrak{H}_m$, sp und λ_m im Farbdreieck festgelegt, so daß jede Farbe danach eingetragen werden kann.

c) Zum Schlusse wurde ein historischer Überblick über das besprochene Gebiet versucht, und auf die Wichtigkeit der Farbnormierung nach den beschriebenen Prinzipien hingewiesen.

Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Leipzig, Nr. 233, Januar 1928.

(Eingegangen 11. Januar 1928.)

1) M. Luckiesh, Color and its applications. New York 1921.
2) J. v. Kries, Zeitschr. f. Sinnesphysiol. **50**, 117—136, 1918; Abh. Bd. **4**, 144—163, 1918.
3) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4), **62**, 603—622, 1920.
4) S. Anm. 1 auf S. 91 rechts.
5) Fr. Bohnenberger, Die Bedeutung der Ostwaldschen Farbenlehre. Tübingen 1924. S. 21.
6) J. v. Kries, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 331, 1924.
7) K. Miescher, Zeitschr. f. Sinnesphysiol. **57**, 90, 1925.
8) C. Pulfrich im Handbuch der physikal. Optik, Bd. I, 1. Hälfte, S. 94, 1926.
9) A. Klughardt, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 299—307, 1927.

Gegenseitige Anziehung und Abstoßung der Gasmoleküle und die daraus folgende Theorie der inneren Reibung.

(Vorläufige Mitteilung von Léon Schames.)

Während die gegenseitige Abstoßung der Gasmoleküle als Folge der Grundvorstellung der kinetischen Gastheorie, nach welcher die Moleküle als vollständig elastische, harte Kugeln zu denken seien, schon lange bekannt war, hat erst van der Waals die gegenseitige Anziehung der Moleküle erkannt. Über die Ursache dieser Anziehung hat er sich nicht ausgesprochen. Ungefähr gleichzeitig haben Reinganum[1]) und Sutherland[2]) darauf hingewiesen, daß die Anziehung aus dem elektrischen Aufbau des Moleküls folgt, welches sie allgemein als Dipol betrachteten. Während beide als Ursache der Abstoßung die Elastizität beibehielten, hat zuerst Schames[3]) darauf aufmerksam gemacht, daß auch die Abstoßung aus dem elektrischen Aufbau der Moleküle, und zwar als Folge der Abstoßung der Elektronenhüllen, aufzufassen sei. Diese elektrische Abstoßung ist keinesfalls einfach zu verstehen, und Debye[4]) ist es, welcher eine Überlegung angegeben hat, wie sie vielleicht

1) M. Reinganum, Physik. Zeitschr. **2**, 421, 1901; Ann. d. Phys. (4) **10**, 334, 1903.
2) W. Sutherland, Phil. Mag. (6) **4**, 625, 1902; **7**, 417, 1904.
3) L. Schames, Zeitschr. f. Phys. **1**, 376, 1920.
4) P. Debye, Physik. Zeitschr. **22**, 302, 1921.

zustande kommt. In einer früheren Arbeit hatte Debye[1]) gezeigt, daß die Anziehungskräfte nicht nur durch die festen elektrischen Systeme bedingt seien, sondern daß die Moleküle auch als polarisierbare Systeme aufeinander anziehend wirken; für die Edelgase käme so sogar nur die letztere Ursache in Betracht.

Die innere, potentielle Energie Φ zweier Moleküle im Abstande r voneinander kann also dargestellt werden durch

$$\Phi = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}, \qquad (1)$$

wobei der Anziehungsexponent $m \geqq 3$ (Reinganum) und der Abstoßungsexponent $n > m$ sein muß. (Zur früheren Auffassung des vollkommenen elastischen harten Moleküls gelangt man zurück, indem man $n = \infty$ setzt.) In Fig. 1 ist Φ als Funktion von r dargestellt. Ohne kinetische Energie, also für $T = 0$ sind die Moleküle im Gleichgewicht beim Minimum-Punkt M. Hierbei ist also $r_0 = s_0$ dem Durchmesser der Moleküle für $T = 0$. Tritt kinetische Energie in Gestalt von Temperaturbewegung hinzu, so werden die Moleküle sich während des Stoßes weiter nähern, d. h. der mittlere Durchmesser s nimmt mit wachsender Temperatur ab und zwar wird (für $r < r_0$) nach der klassischen Theorie

$$\Phi_s - \Phi_0 = kT, \qquad (2)$$

wo k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Demnach stellt unsere Fig. 1 auch die Tempe-

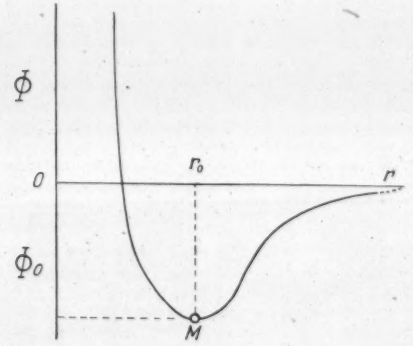

Fig. 1.

raturabhängigkeit von s dar. Drückt man r bzw. s in Einheiten von r_0 aus, setzt also

$$\varrho = \frac{r}{r_0} \text{ bzw. } \sigma = \frac{s}{r_0} = \frac{s}{s_0}$$

und setzt ferner $\frac{A}{r_0^m} = kT_0$, so erhält man nach kurzer Rechnung unter Berücksichtigung, daß für $\varrho = 1$, $\Phi = \Phi_0 =$ Minimum wird

$$\Phi = kT_0\left(-\frac{1}{\varrho^m} + \frac{m}{n}\frac{1}{\varrho^n}\right) \qquad (1a)$$

und

$$\Phi_0 = -kT_0\frac{n-m}{n}. \qquad (1b)$$

Setzen wir die beiden letzten Gleichungen in (2) ein, so erhalten wir:

$$\frac{n-m}{n} - \frac{1}{\sigma^m} + \frac{m}{n}\frac{1}{\sigma^n} = \frac{T}{T_0}. \qquad (3)$$

Gleichung (3) gibt also die Temperaturabhängigkeit von $\sigma = \frac{s}{s_0}$ unter Voraussetzung eines Anziehungs- und Abstoßungspotentials nach Gleichung (1).

Der aus Gleichung (3) folgende, temperaturabhängige Durchmesser der Moleküle (s) muß, wenn diese als kugelförmig vorausgesetzt werden dürfen, derjenige sein, der die innere Reibung bestimmt. Wir kommen also auf diesem Weg zur Beantwortung des bisher ungelösten Problems der Theorie der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung der Gase.

Für kugelförmige, vollständig elastische und harte Moleküle (ohne innere Anziehung), deren Durchmesser also konstant ist, ist die innere Reibung η gegeben durch:

$$\eta = \frac{mc}{2\sqrt{2}\,s^2}\,^{1}),$$

$$c = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\cdot c^{2}),$$

$$mc = \sqrt{3kTm}\,^{3}),$$

also

$$\eta = \frac{1}{\pi s^2 N}\sqrt{\frac{RTM}{\pi}}, \qquad (4)$$

Sutherland (l. c.) und Reinganum (l. c.) haben bekanntlich die innere Anziehung der Moleküle zu berücksichtigen versucht, aber ihre Theorien sind nicht einwandfrei. Die innere Abstoßung allein zu berücksichtigen ist mathematisch einfach[4]), aber es hat physikalisch keinen

1) P. Debye, Physik. Zeitschr., **21**, 178, 1920.

1) Vgl. J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase 1926, S. 351.
2) Vgl. J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase 1926, S. 44.
3) Vgl. J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase 1926, S. 145.
4) Vgl. J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase, 1926, S. 364.

Sinn. Beide — Anziehung und Abstoßung — müssen gemeinsam berücksichtigt werden. Ein Versuch von J. E. Jones[1]) dies zu tun, leidet erstens an der unrichtigen Voraussetzung, daß $m = 2$ gesetzt wird (während wir oben erwähnten, daß es mindestens 3 sein muß) und zweitens daran, daß ein Anschluß an die nicht strenge Sutherlandsche Formel erstrebt wird. Die Lösung dieses Problems ist nun aber einfach, indem in Gleichung (4) statt des konstanten Durchmessers s der elastischen Moleküle der nach Gleichung (3) variable Durchmesser für Moleküle mit innerer Anziehung und Abstoßung einzuführen ist.

Um zu sehen, wie sich diese Theorie bewährt, wenden wir sie auf Helium an, für welches die Voraussetzung der Kugelform der Moleküle wohl am ehesten erfüllt ist, und für welches auch im weitesten Temperaturgebiet die sehr genauen Messungen von Kamerlingh-Onnes und S. Weber[2]) vorliegen. Es ergibt sich so folgende Tabelle:

T	$\eta_{\text{beob.}} \cdot 10^7$	$s_{\text{beob.}} \cdot 10^8$	$s_{\text{ber.}} \cdot 10^8$
456,8	2681	2,073	2,082
372,9	2337	2,111	2,116
291,8	1980	2,154	2,158
290,7	1967	2,162	2,160
250,3	1788	2,174	2,192
212,2	1587	2,225	2,215
203,1	1564	2,217	2,218
194,6	1506	2,237	2,230
170,5	1392	2,250	2,250
89,75	918,6	2,359	2,360
75,5	817,6	2,395	2,397
74,7	813,2	2,408	2,400
20,17	349,8	2,632	2,626
15,0	294,6	2,664	2,665

In der dritten Spalte ist der temperaturabhängige Durchmesser der Moleküle angegeben, wie er sich direkt aus dem beobachteten Reibungskoeffizienten nach Gleichung (4) ergibt. Die letzte Spalte enthält dagegen die gleiche Größe, wenn man sie nach unserer Gleichung (3) berechnet. Dabei fanden wir durch Probieren, daß nur die Werte $m = 8$, $n = 9$ befriedigende Resultate ergeben. Es wurde dann beste Übereinstimmung zwischen $s_{\text{beob.}}$ und $s_{\text{ber.}}$ erzielt mit den Werten:

$$s_0 = r_0 = 3{,}16 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$T_0 = 47^0.$$

Zur Veranschaulichung haben wir in Fig. 2 einerseits $s_{\text{beob.}}$ als Funktion von T durch kleine Kreise dargestellt und andrerseits haben wir

$$\frac{\Phi - \Phi_0}{k} = T_0 \left[-\left(\frac{r_0}{r}\right)^m + \frac{m}{n}\left(\frac{r_0}{r}\right)^n + \frac{n-m}{n} \right]$$

mit den oben angegebenen Werten von m, n, r_0 und T_0 als ausgezogene Kurve eingezeichnet. Ferner haben wir die Linie $\Phi = 0$ eingezeichnet. Diese verläuft im Abstand

$$-\frac{\Phi_0}{k} = \frac{n-m}{n} T_0$$

mit obigen Werten $= 5{,}22^0$. Letzterer Wert ist gleich der kritischen Temperatur, so daß wir empirisch für Helium finden:

$$-\Phi_0 = kT_k$$

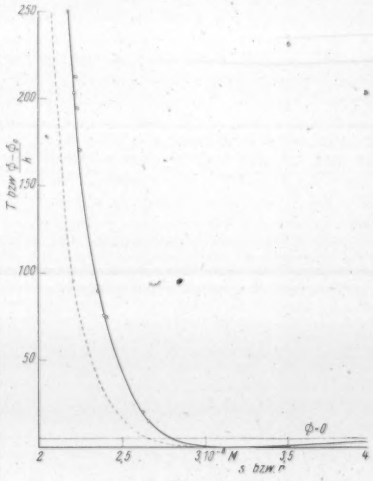

Fig. 2.

Helium ist bekanntlich derjenige Stoff, bei welchem die innere Anziehung am kleinsten ist, daher der kleine Wert von Φ_0 und der kritischen Temperatur. Trotzdem wäre es verfehlt, wenn man diese Anziehung ganz aus der Betrachtung wegließe, und aus den Reibungsversuchen lediglich auf eine Abstoßung schließen wollte. Man käme so zu einer theoretischen Begründung der empirischen Formel von Kamerlingh-Onnes (l. c.), die wohl die Beobachtungen sehr gut darstellt, aber aus der man nach unserer Ansicht nicht — wie Lenard-Jones[1]) das tut — auf eine nur abstoßende Energiefunktion mit $n = 13$ schließen darf, weil durch die notwendige Be-

1) J. E. Jones, Proc. Roy. Soc. London A. **106**, 441, 1924.

2) Kamerlingh-Onnes u. S. Weber, Com. of the Leiden Lab. **134** b, 1913.

1) J. C. Jones, Proc. Roy. Soc. London A. **107**, 157, 1925.

rücksichtigung der noch so schwachen Anziehung sich n stark ändern kann.

Aus der Temperaturabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten glaubt Lenard-Jones eine Bestätigung des Exponenten $n = 13$ und zwar mit $m = 4$ ableiten zu können. Aber nach seiner früheren Arbeit[1]) ist die Entscheidung mittels seiner Methode für den 2. Virialkoeffizienten recht unscharf. Rechnet man die von ihm gegebene Anziehungs- und Abstoßungsgrößen auf unsere um, so erhält man

$$\left.\begin{array}{l} m = 4,\ n = 13 \\ r_0 = 3{,}14 \cdot r^{-8},\ T_0 = 3^0{,}62 \end{array}\right\} \text{(Lenard-Jones)}.$$

Die mit diesen Größen berechnete Energiefunktion haben wir in unsere Figur als punktierte Kurve eingetragen; sie deckt sich, wie man sieht, keineswegs mit den Reibungsversuchen.

Es gibt noch eine frühere Bestimmung von m und n aus dem 2. Virialkoeffizienten des Heliums, nämlich diejenige von Zwicky[2]). Obwohl diesem Autor leider mehrere Rechenfehler unterlaufen sind, stimmt sein Resultat $m = 8$, $n = 9$ doch mit unserem überein.

Wir hoffen in kurzem sowohl nach der hier gegebenen Methode aus der inneren Reibung, als auch aus dem 2. Virialkoeffizienten (vor allem aus dem Verhältnis der Joule- zur Boyletemperatur) für verschiedene andere Gase die Energiefunktion Φ ableiten zu können. Einstweilen können wir sagen, daß die hier gegebene Berechnung aus der inneren Reibung des Heliums eine starke Stütze für die eingangs erwähnte Theorie von Debye ist, nach welcher die Edelgasatome nur durch ihre gegenseitige Polarisation aufeinander anziehend einwirken und deshalb das Potential Φ mit r^{-8} beginnen muß, wie es auch hier gefunden wurde.

1) J. C. Jones, ebenda A. **106**, 463, 1924.
2) F. Zwicky, Physik. Zeitschr. **22**, 449, 1921.

Frankfurt a. M., 27. Dezember 1927.

(Eingegangen 1. Januar 1928.)

Nachtrag zu meiner Notiz „Zur elektrischen Leitfähigkeit des Siliziums".

(Diese Zeitschrift **28**, 765, 1927.)

Von H. J. Seemann.

1. Die genaue chemische Analyse des Versuchsmaterials, die ich den freundlichen Bemühungen des Herrn Dr. F. Roll-Mannheim verdanke, ergab eine verhältnismäßig große Verunreinigung von 1,83 Proz. Eisen, 0,3 Proz. Aluminium, 1,04 Proz. SiO_2, 0,08—0,10 Proz. Zn und Spuren von Kohlenstoff und Mangan.

An der Verunreinigung des Siliziums sind mithin im wesentlichen die drei Metalle Eisen, Aluminium und Zink beteiligt. Leider läßt sich deren summarischer Einfluß auf den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von reinem Silizium nicht mit Sicherheit angeben, da die hierzu nötigen metallographischen Unterlagen fehlen. (Es handelt sich um das quaternäre Legierungssystem $Al — Fe — Si — Zn$, dessen Konstitution nicht untersucht ist.) Es ist aus diesem Grunde auch nicht möglich, eine Aussage über den Einfluß der Verunreinigung an SiO_2 auf die gemessenen Temperaturkoeffizienten zu machen, die gerade hinsichtlich der Überlegungen, von denen ausgehend die Messungen unternommen wurden, von Interesse gewesen wäre.

2. Jedenfalls erscheint es bei dieser Sachlage recht wünschenswert, einmal über wirklich reines Material verfügen zu können. Andererseits wäre es mit Beziehung auf gewisse Fragen der Metallphysik nicht überflüssig, systematische Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Metallen mit deren Oxyden anzustellen, sowohl solcher Oxyde, die wie die des Siliziums usf. Isolatoren sind, als auch solcher, die nach irgendeinem Mechanismus leiten.

3. Während der Drucklegung vorstehender Notiz erhielt ich durch freundliche Mitteilung des Herrn P. Clausing-Eindhoven Kenntnis von dessen Untersuchungen über den Temperaturkoeffizienten von Titan und Zirkon, die leider in den physikalischen Berichten noch nicht referiert und mir daher unbekannt waren. Durch die Untersuchungen von P. Clausing sind die aus meinen Messungen an Silizium in bezug auf den Temperaturkoeffizienten von Titan und Zirkon gezogenen Folgerungen experimentell bestätigt.

In einer ersten Arbeit[1]) vom Jahre 1924 hat Clausing durch Messungen an verschiedenen Stäbchen, die durch Zusammensintern von sorgfältig gereinigtem Zirkonpulver erhalten wurden, zwischen 70° und 300° abs. eine stetige Abnahme des Widerstandes mit abnehmender Temperatur gefunden, während Koenigsberger und Schilling ein Widerstandsminimum bei etwa 170° abs. feststellten.

Inzwischen war es A. E. v. Arkel und J. H. de Boer[2]) gelungen, die Metalle Titan, Zirkon, Hafnium und Thorium aus einer flüchtigen Verbindung durch thermische Dissoziation auf eine glühende Metalldrahtseele niederzuschlagen und dabei die Metalle in sehr reiner duktiler Form zu erhalten. Aus den derartig gewonnenen Metallen Zirkon und Titan wurden Stäbchen geformt,

1) Physica (Nederl. Tijdschr. voor Natuurkunde) **4**, 372, 1924.
2) Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **148**, 345, 1925.

die aus einer kleinen Zahl von großen Einkristallen bestanden, und an diesen Messungen des Widerstandes zwischen 70^0 und 273^0 abs. vorgenommen[1]). Der spezifische Widerstand von Zirkon bei 273^0 abs. ergab sich zu $0{,}41 \cdot 10^{-4}$ Ohm × cm, der von Titan zu $0{,}80 \cdot 10^{-4}$ Ohm × cm; vor allem aber waren die Temperaturkoeffizienten des Widerstandes positiv und betrugen für Zirkon 0,00438, für Titan 0,00469. — Auch Hafnium und Thorium haben, wie noch nicht veröffentlichte Messungen von P. Clausing zeigen, einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes.

1) P. Clausing u. G. Moubis, Physica 7, 245, 1927.

Zusammenfassung.

Durch die Messungen von Clausing, Ryschkewitsch und mir ist das den eigentlichen Metallen gleiche elektrische Verhalten der bisher zu den Halbleitern gezählten Elemente experimentell bewiesen; die auf dem Verhalten der Halbleiter aufgebaute Dissoziationstheorie der elektrischen Leitfähigkeit von Koenigsberger verliert damit in bezug auf die zu den Halbleitern gezählten Elemente ihre experimentelle Stütze.

Greifswald, 21. Dezember 1927.

(Eingegangen 22. Dezember 1927.)

BESPRECHUNGEN.

K. Müller, Studien an Mondphotographien. 8^0. 41 S. Mit einer Übersichtskarte. Leipzig, J. A. Barth. 1927. M. 2.40.

Die Untersuchung ist ein erweiterter Abdruck aus dem „Sirius" Jahrg. 1926 und enthält einen kritischen Vergleich der wichtigsten vorhandenen Mondkarten mit photographischen Aufnahmen, wobei in schwierigen Fällen eine Nachprüfung am Fernrohr erfolgte. A. Kopff.

H. Boykow, E. Everling, H. Koppe, Arbeiten zur Luftnavigierung. Doppel-8^0. 63 S. Mit 72 Abb. München u. Berlin, R. Oldenbourg. 1927. M. 5.—, geb. M. 6.50.

Das vom Navigierungsausschuß der Wissenschaftlichen Gesellschaft für Luftfahrt herausgegebene Buch zerfällt in 4 Teile: 1. Die Platzorientierung im Luftfahrzeuge bei Nacht (Signalwesen) unter Ausschluß der Funkentelegraphie, 2. Probleme der terrestrischen Navigation im Luftfahrzeuge (beide Aufsätze von H. Boykow), 3. Neigungsmesser und Wendezeiger für Flugzeuge (von E. Everling), 4. Die Höhenmessung in der Luftnavigation (von H. Koppe).

Während die beiden ersten Aufsätze mehr oder minder die in der (zweidimensionalen) Seefahrt üblichen Befeuerungs- und Vermessungsmethoden auf die (dreidimensionale) Luftfahrt übertragen, berichten die beiden letzten Arbeiten über eine Reihe von physikalisch interessanten Problemen, den Nacht- und Nebelflug betreffend. Everling bespricht hier die verschiedenen Methoden zur Feststellung der für den Piloten überaus wichtigen Neigung des Flugzeuges bei fehlender Sicht. Pendel und Wasserwage ergeben nur das „scheinbare" Lot, sie zeigen stets die Resultierende aus senklichen im Augenblick wirksamen Beschleunigungskräften an. Anderseits ist ein auf Trägheitswirkungen beruhendes, das „wahre Lot" anzeigendes Neigungs-Meßgerät prinzipiell unmöglich, da sich die Erdbeschleunigung aus der Summe aller auftretenden Beschleunigungen durch kein Mittel herausschälen läßt. Alle Neigungsmesser ergeben also nur eine mehr oder minder brauchbare Annäherung an das „wahre Lot". — Im letzten Kapitel behandelt H. Koppe die verschiedenen Verfahren der Höhenmessung unter besonderer Berücksichtigung der Messung in Bodennähe bei fehlender Sicht. Es zeigt sich, daß die barometrische Methode hier zu ungenau ist und daß für Zwecke der Landung bei mangelnder Sicht von den vielen möglichen Verfahren nur die Echolotung Aussicht auf Erfolg hat.

Das in jeder Hinsicht gut ausgestattete kleine Werk gibt trotz des losen Zusammenhangs der einzelnen Kapitel untereinander einen interessanten Überblick über Aufgaben und seitherige Ergebnisse der Luftnavigierung, insbesondere bei Nacht und Nebel (abgesehen von den drahtlosen Verfahren). Als Ergebnis läßt sich zusammenfassen, daß das Fliegen ohne Sicht heute bereits mit großer Sicherheit möglich ist, während die Landung im Nebel bisher kaum bis zu den Kinderschuhen gediehen ist. K. Krüger.

H. Boegehold, Geometrische Optik. (Sammlung Borntraeger, Bd. 11.) 8^0. 375 S. Mit 109 Fig. Berlin, Gebrüder Borntraeger. 1927. Geb. M. 13.50.

In dem vorliegenden Buch ist eine ausgezeichnete Einführung in die Gesetze der geometrischen Optik erschienen. Der Verfasser hat es verstanden, auf verhältnismäßig kleinem Raum alles zusammen zu tragen und klar zu schildern, was zum Verständnis der geometrischen Theorie der Optik und zur Anwendung derselben auf die Konstruktion der optischen Instrumente gehört. In drei Abschnitten wird die Fortpflanzung, die Reflexion, die Brechung und die Farbenstreuung des Lichtes (unter besonderer Berücksichtigung der Prismen) behandelt. Es folgt in Abschnitt IV und V die Theorie der optischen Bilder, bestehend in den rein geometrischen Gesetzen, denen der optischen Abbildung durch achsensymmetrische Flächen und Flächenfolgen und der dabei geltenden Beziehungen zwischen konjugierten Ebenen, sowie der Messung der Grundgrößen. Ihrer Wichtigkeit wegen werden in Abschnitt VI anschließend die Farbenfehler besprochen. Sehr eingehend ist die Darstellung der Erweiterung des Abbildungsbereiches mit der Lehre von den Pupillen, Luken, der Abbildungstiefe und der Vergrößerung (Abschnitt VII). Ab-

schnitt VIII bringt das Auge und die Sehhilfen mit Untersuchungen über die Perspektive und das räumliche Sehen und Abschnitt IX die Beschreibung der künstlichen optischen Instrumente und ihrer Wirkungsweise: Fernrohr, Lupe, Mikroskop, photographisches Objektiv und anderes. Im letzten Abschnitt X werden dann die Aberrationen behandelt, zunächst die trigonometrischen Durchrechnungsverfahren — mit dem Schema für achsennahe und endlich geneigte Strahlen —, und darauf die analytischen Näherungsverfahren auf Grund der Abbeschen Invarianten. Den Schluß des Abschnittes bildet die Darstellung allgemeiner Lehrsätze der geometrischen Optik, z. B. der Sätze von Fermat, von Malus und des Kosinussatzes, an dessen Entwicklung der Verfasser selbst hervorragenden Anteil hat. Zahlreiche historische Hinweise sind in der Einleitung und auch sonst gegeben, ein ausführliches Quellenverzeichnis ist angefügt. — Das Buch kann jedem, der sich über die wissenschaftlichen Grundlagen der optischen Instrumente unterrichten will, auf das Angelegentlichste empfohlen werden, da ihm trotz vorhandener, meist aber umfangreicherer Werke wegen seines Inhaltes und seiner Darstellungsweise ein hervorragender Platz in der optischen Literatur zuerkannt werden muß.

Klughardt.

J. Drecker, Zeitmessung und Sterndeutung in geschichtlicher Darstellung. (Sammlung Borntraeger Bd. 8.) 8°. 188 S. Mit 67 Abbildungen. Berlin, Gebr. Borntraeger. 1925. Geb. M. 6.75.

Das Buch zerfällt in drei Teile: Chronologie, Horologie und Astrologie. Das wichtigste Kapitel ist das mittlere. Es orientiert in anschaulicher Weise über die Zeitmessung in älteren historischen Zeiten, über Wasseruhren, Sonnenuhren, auch tragbare, und über Astrolabien.

A. Kopff.

Berichtigungen.

Zum Aufsatze F. Ahlborn, „Die Theorie der diskontinuierlichen Flüssigkeitsbewegungen und die Wirklichkeit". (Diese Zeitschrift **29**, 34—41, 1928.)

Seite 37: Figur 3 ist umzuändern in Figur 5.
„ 37: „ 4 „ „ „ „ 3.
„ 37: „ 5 „ „ „ „ 4.

In dem Aufsatz von W. Jazyna, „Über die Nullpunktzustände". (Diese Zeitschrift **28**, 908 bis 911, 1927.) Seite 909, rechte Spalte, Zeile 18 von oben muß es heißen: Gleichung (1) statt Gleichung (2).

Tagesereignisse.

Die metallographischen Ferienkurse an der Technischen Hochschule zu Berlin unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. Hanemann finden im März dieses Jahres statt.

Vom 5. bis 15. März dauert Kurs I,
(Technik der Metallographie, Kristallisationslehre, Zustandsschaubilder, Metallographie von Stahl, Grauguß, Temperguß, Grundzüge der Wärmebehandlung und Schmiedebehandlung, des Glühens, Härtens, Vergütens.)

Vom 19. bis 25. März Kurs II,
(Röntgenspektroskopie, ternäre Zustandsschaubilder, Verfestigung und Rekristallisation, spezielle Metallographie des Stahles und Graugusses.)

Die Kurse bestehen aus täglich 2 Stunden Vortrag und 4 Stunden Übungen. Die Teilnehmergebühr beträgt M. 175.— für Kurs I und M. 100.— für Kurs II. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an das Außeninstitut der Techn. Hochschule, Charlottenburg 2, Berliner Straße 171.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Göttingen Dr. Hans Lewy für Mathematik, an der Universität Königsberg Dr. K. L. Wolf für physikalische Chemie.

Ernannt: Der Direktor des Forschungsinstitutes für Geschichte der Naturwissenschaften in Berlin Dr. Julius Ruska zum Honorarprofessor für Geschichte der Naturwissenschaften an der Universität Berlin, der Privatdozent für Experimentalphysik an der Universität Berlin und Observator am Astrophysikalischen Observatorium auf dem Trachenberg bei Berlin Dr. Walter Grotrian zum a. o. Professor ebenda, die Privatdozenten der Chemie an der Universität Hamburg Dr. Karl Kindler und Dr. Hans Schmalfuß zu a. o. Professoren daselbst, der Privatdozent an der Universität Hamburg Professor Dr. Wolfgang Pauli zum ord. Professor der theoretischen Physik an der Eidgen. Technischen Hochschule in Zürich, der Privatdozent für Physik und Meteorologie an der Technischen Hochschule München, Dr. Robert Emden zum Honorarprofessor für Astrophysik an der Universität daselbst, der Privatdozent der Chemie an der Universität Heidelberg Dr. Karl Ziegler zum a. o. Professor daselbst, Ing. Aleš Linsbauer zum ord. Professor der chemischen Technologie der Kohlenhydrate an der Böhmischen Technischen Hochschule in Brünn, Dr. D. S. Masters von der Ohio State University zum Dozenten für Chemie und chemisches Ingenieurwesen an der Washington University in St. Louis, der ord. Professor für organische Chemie an der Universität Sydney Dr. I. Kenner zum ord. Professor für technologische Chemie an der Universität Manchester.

Berufen: Der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Felix Jentzsch als etatsmäßiger a. o. Professor und Leiter des Institutes für wissenschaftliche Mikroskopie an der Universität Jena.

Vom Lehramt zurück: Der Dozent für Elektrochemie an der Universität Manchester Dr. A. G. Lobley (infolge Ernennung zum Generaldirektor der Birmingham Electric Furnaces).

In den Ruhestand: Der ord. Professor für physiologische Chemie an der Universität Tübingen Dr. Hans Thierfelder.

Ehrung: Der ord. Professor der anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule München Dr. Wilhelm Manchot wurde zum Geh. Regierungsrat ernannt.

Verliehen: Dem a. o. Professor für Experimentalchemie an der Universität Wien Dr. Julius Zellner der Titel Hofrat.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Chemie an den Universitäten Czernowitz und Wien Hofrat Dr. Richard Pribram, der frühere ord. Professor der Physik an der Universität Erlangen Geheimer Rat Dr. Eilhard Wiedemann, der ord. Professor der Chemie an der University of Georgia in Athens Dr. Henry C. White.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.